

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-040953

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

(51)Int.Cl.

C08F297/06
C08F 4/642

(21)Application number : 2001-224264

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 25.07.2001

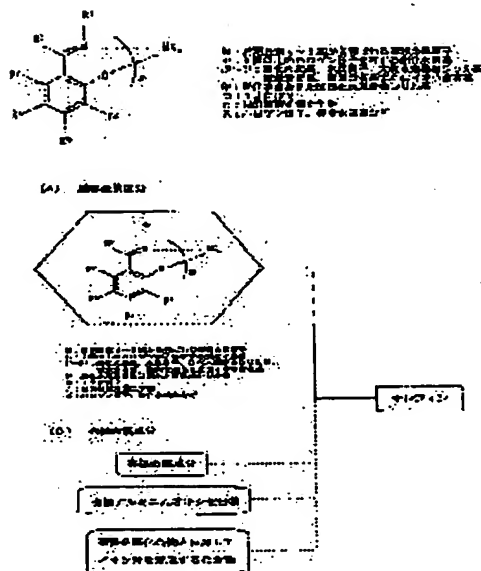
(72)Inventor : MORI JUNICHI
MITANI MAKOTO
ISHII SEICHI
FURUYAMA RIEKO
FUJITA TERUNORI

(54) BLOCK COPOLYMER AND ITS PRODUCTION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new olefinic block copolymer and its production method.

SOLUTION: A catalyst for olefin polymerization is composed of a transition metal compound (A) represented by the chemical formula, or the (A) and (B) at least one compound selected from the group consisting of an organometal compound, an organoaluminumoxy compound and a compound which forms a counter ion by reaction with a transition metal compound. The block copolymer is obtained by olefin polymerization using this catalyst, followed by reaction with a polar monomer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the block copolymer which consists of an olefin system polymer block (a) and a polar-group content polymer block (b). The polymer of at least one sort of olefins with which a block (a) is chosen from the olefin of the carbon atomic numbers 2-20, A block (b) is a block copolymer characterized by being the polymer which contains at least one or more polar groups in a principal chain and/or a side chain, and for the number average molecular weight (Mn) of (a) being 500 or more, and Mw/Mn (Mw: weight average molecular weight, Mn: number average molecular weight) being 1.5 or less.

[Claim 2] the copolymer of at least one or more olefins with which an olefin system polymer block (a) is chosen from polyethylene, HDPE, LLDPE, polypropylene, polybutene, ethylene, the olefin of the carbon atomic numbers 3-20, diene and the copolymer of at least one or more olefins chosen from an annular olefin and a propylene and the olefin of the carbon atomic numbers 4-20, diene, and an annular olefin — since — the block copolymer according to claim 1 characterized by being chosen out of the group which changes.

[Claim 3] The block copolymer according to claim 1 characterized by for an olefin system polymer block (a) being the polymer of ethylene, and number average molecular weight (Mn) being 50,000 or more.

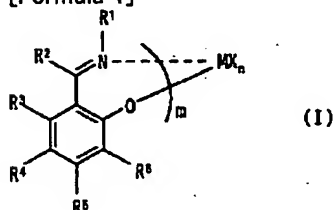
[Claim 4] The block copolymer according to claim 1 characterized by for an olefin system polymer block (a) being the polymer of a propylene or a butene, and the racemic diad (r) which number average molecular weight (Mn) measured by ¹³C-NMR or more by 500 being 0.85 or more.

[Claim 5] The block copolymer according to claim 1 which is obtained from at least one sort of olefins chosen from the semi block with which an olefin system polymer block (a) is acquired from at least one sort of olefins chosen from the olefin of (i) carbon atomic numbers 2-20, and the olefin of (ii) carbon atomic numbers 2-20, and is characterized by the above-mentioned semi-block (i) being block polymer including a different semi block.

[Claim 6] The block copolymer according to claim 1 characterized by carrying out kind content of the polymer block with which an olefin system polymer block (a) is acquired from ethylene at least.

[Claim 7] The manufacture approach of the block copolymer characterized by to manufacture the block copolymer which at least one sort of olefin polymer blocks (a) chosen from the olefin of the carbon atomic numbers 2-20 are manufactured, and a polar-group content monomer is subsequently contacted, and becomes the bottom of existence of the catalyst for olefin polymerization containing the transition-metals compound (A) expressed with the following general formula (I) and (** 1) from an olefin system polymer block (a) and a polar-group content polymer block (b).

[Formula 1]



(M shows among a formula the transition-metals atom chosen from the 4-5th groups of a periodic table. m) 1 or 2 — being shown — R1 the hydrocarbon group which has one or more halogen atoms — being shown — R2-R5 even when it is mutually the same — differing — **** — a hydrocarbon group, a hydrogen atom, a hydrocarbon permutation silyl radical, an oxygen content radical, a nitrogen content radical, or a sulfur content radical — being shown — R6

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the block copolymer which consists of an olefin system polymer block with a very narrow molecular weight distribution, and a still more detailed polar-group content monomer polymer block or the block copolymers which consist of the olefin system polymer block and polar-group content monomer polymer block with which a specific polymer block is included two or more sorts, and these manufacture approaches about the block copolymer and its manufacture approach of an olefin system polymer and a polar-group content monomer polymer.

[0002]

[Background of the Invention] Since the block copolymer of an olefin system polymer and a polar-group content monomer polymer shows various useful physical properties, it is very important also not only from a scientific standpoint but a industrial standpoint.

[0003] For this reason, such a polymer, for example, the olefin system polymer which has the above properties, is called for. And generally it is known well that the method of using living polymerization as the manufacture approach of such a polymer is effective. In the case of the living polymerization controlled highly, since the growth end of a polymer holds reactivity quantitatively, the block copolymer of an olefin system polymer and a polar-group content monomer polymer can be efficiently manufactured by making it react with a polar-group content monomer directly using the reactivity. Moreover, the functional group in which a polar-group content monomer and a reaction are possible is introduced using the reactivity of a growth end, and it is also still more possible to manufacture this block copolymer also by the polar-group content monomer and the approach of making it react.

[0004] However, since the chain transfer reaction of the polymer chain which grows on condition that usual occurred frequently when carrying out the polymerization of the olefins by living polymerization, it was very difficult to manufacture an olefin polymer by living polymerization. Although the example which carried out living polymerization of some alpha olefins until now was reported, in order to control chain transfer reaction, the polymerization was extremely performed for all at low temperature, it was a value also with the low polymerization activity, and molecular weight was also at most about tens of thousands. Moreover, in many cases, the monomer in which a polymerization is possible was restricted and manufacture of the polymer (**) of an important ethylene system was especially industrially difficult. Moreover, most things which show high regularity also about the regularity polymerization of an alpha olefin were not known.

[0005] The transition-metals compound with which these people have (an application for patent No. 021813 [2000 to]) and a salicyl aldimine ligand as a new catalyst for olefin polymerization also as that of such a situation is proposed. If the transition-metals compound which has this salicyl aldimine ligand is used, it is the high temperature which can be manufactured industrially and manufacture of the polyolefine by which living polymerization advanced in very high activity as compared with the living polymerization known conventionally, and the narrow polyolefine and the narrow end of a molecular weight distribution were quantitatively functionalized in the amount of macromolecules, and a block copolymer is possible. Furthermore, these people develop this technique to manufacture of the block copolymer of an olefin system polymer and a polar-group content monomer polymer, and came to complete this invention.

[0006]

[Objects of the Invention] This invention aims to let a molecular weight distribution offer the block copolymer of a very narrow olefin system polymer and polar-group content monomer polymer, or the block copolymer of the olefin system polymer and polar-group content monomer polymer with which a specific polymer block is included two or more sorts. And it aims at offering these manufacture approaches.

[0007]

[Summary of the Invention] The block copolymer concerning this invention consists of an olefin system polymer block (a) and a polar-group content polymer block (b). The polymer of at least one sort of olefins with which a block (a) is chosen from the olefin of the carbon atomic numbers 2-20, A block (b) is a polymer which contains at least one or more polar groups in a principal chain and/or a side chain, and it is characterized by for the number average molecular weight (Mn) of (a) being 500 or more, and Mw/Mn (Mw: weight average molecular weight, Mn: number average molecular weight) being 1.5 or less.

[0008] moreover, other voice of this invention — the copolymer of at least one or more olefins with which the block copolymer applied like is chosen from the copolymer of at least one or more olefins with which a block (a) is chosen

from the olefin of polyethylene, HDPE, LLDPE, polypropylene, polybutene, ethylene, and the carbon atomic numbers 3-20, diene, and an annular olefin, a propylene and the olefin of the carbon atomic numbers 4-20, diene, and an annular olefin — since — it be characterized by be chosen out of the group which changes.

[0009] moreover, other voice of this invention — a block (a) is the polymer of ethylene, the number average molecular weight (Mn) of (a) is 50,000 or more, and the block copolymer applied like is characterized by Mw/Mn being 1.5 or less.

[0010] moreover, other voice of this invention — a block (a) is the polymer of a propylene or a butene, the number average molecular weight (Mn) of (a) is 500 or more, Mw/Mn is 1.5 or less and the block copolymer applied like is characterized by the racemic diad (r) measured by ¹³C-NMR being 0.85 or more.

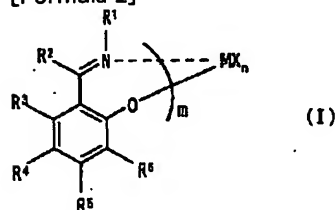
[0011] moreover, other voice of this invention — the block copolymer applied like is characterized by to be the block polymer in which an olefin system polymer block (a) includes the semi block with which it is obtained from at least one sort of olefins chosen from the olefin of (ii) carbon atomic numbers 2-20, and the above-mentioned semi-block (i) differs from the semi block acquired from at least one sort of olefins chosen from the olefin of (i) carbon atomic numbers 2-20.

[0012] moreover, other voice of this invention — the block copolymer applied like is characterized by carrying out kind content of the polymer block with which a block (a) is acquired from ethylene at least.

[0013] The manufacture approach of the block copolymer concerning this invention Under existence of the catalyst for olefin polymerization containing the transition-metals compound (A) expressed with the following general formula (I) and (** 2) At least one sort of olefin polymer blocks (a) chosen from the olefin of the carbon atomic numbers 2-20 are manufactured. Subsequently, it is characterized by contacting a polar-group content monomer and manufacturing the block copolymer of an olefin system polymer block (a) and a polar-group content polymer block (b);.

[0014]

[Formula 2]



[0015] (M shows among a formula the transition-metals atom chosen from the 4-5th groups of a periodic table. m) 1 or 2 — being shown — R1 the hydrocarbon group which has one or more hetero atoms — being shown — R2-R5 even when it is mutually the same — differing — **** — a hydrocarbon group, a hydrogen atom, a hydrocarbon permutation silyl radical, an oxygen content radical, a nitrogen content radical, or a sulfur content radical — being shown — R6 A hydrocarbon group or a hydrocarbon permutation silyl radical is shown. n It is the number which fills the valence of M. X A hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, An oxygen content radical, a sulfur content radical, a nitrogen content radical, a boron content radical, an aluminum content radical, The Lynn content radical, a halogen content radical, heterocyclic compound residue, a silicon content radical, even if two or more radicals which it may join together mutually and two or more radicals which show a germanium content radical or a tin content radical, and are shown by X may form a ring, and are shown by X when n is two or more are mutually the same, they may differ. It sets to the transition-metals compound (A) furthermore expressed with a general formula (I), and is R1. It is desirable that it is the fluorine content hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1-30.

[0016]

[Detailed Description of the Invention] Hereafter, the olefin system polymer concerning this invention and its manufacture approach are explained concretely.

[0017] In addition, in this specification, the word of a "polymerization" may be used in the semantics which included not only homopolymerization but copolymerization, and the word of a "polymer" may be used in the semantics which included not only a homopolymer but the copolymer.

[0018] The olefin system polymer block (a) of the block copolymer which consists of an olefin system polymer (a) manufactured in the mode of 1 of this invention and a polar-group content polymer (b) is a polymer of at least one sort of olefins chosen from the olefin (it may be called "olefins" below) of the carbon atomic numbers 2-20. This olefin system polymer may be a polymer of one sort of olefins chosen from the olefin of the carbon atomic numbers 2-20, and may be the random copolymer of two or more sorts of olefins chosen from the olefin of the carbon atomic numbers 2-20, and a block copolymer.

[0019] Here as an olefin of the carbon atomic numbers 2-20 For example, ethylene, a propylene, 1-butene, 2-butene, 1-pentene, A 3-methyl-1-butene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 3-methyl-1-pentene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecen, Alpha olefin of the shape of a straight chain of the carbon atomic numbers 2-20, such as 1-tetra-decene, 1-hexa decene, 1-octadecene, and 1-ray KOSEN, and the letter of branching; Cyclopentene, A cyclo heptene, norbornene, 5-methyl-2-norbornene, tetracyclo dodecen, The annular olefin of the carbon atomic numbers 3-20, such as the 2-methyls 1, 4, and 5, 8-dimethano -1, 2, 3, 4, 4a, 5 and 8, and 8a-octahydronaphthalene; a vinyl cyclohexane, diene, or a polyene is mentioned as an olefin of the carbon atomic numbers 2-20 again. As diene or a polyene, the compound of the shape of the carbon atomic numbers 4-30, annular [which are 4-20 preferably and

have two or more double bonds], or a chain is mentioned. Specifically A butadiene, an isoprene, 4-methyl-1,3-pentadiene, 1,3-pentadiene, 1, 4-pentadiene, 1, 5-hexadiene, 1, 4-hexadiene, 1, 3-hexadiene, 1, 3-OKUTA diene, 1, 4-OKUTA diene, 1, 5-OKUTA diene, 1, 6-OKUTA diene, 1, 7-OKUTA diene, ethylidene norbornene, vinyl norbornene, a dicyclopentadiene, the 7-methyl -1, 6-OKUTA diene, the 4-ethylidene-8-methyl -1, 7-nonadiene, 5, 9-dimethyl -1, 4, and 8-deca trien etc. is mentioned.

[0020] Furthermore, monochrome, such as an aromatic series vinyl compound, for example, styrene, o-methyl styrene, m-methyl styrene, p-methyl styrene, o, p-dimethyl styrene, o-ethyl styrene, m-ethyl styrene, and p-ethyl styrene, or poly alkyl styrene; and 3-phenyl propylene, alpha methyl styrene, etc. are mentioned as an olefin. These olefins are independent, or can be combined two or more sorts and can be used.

[0021] An olefin polymer block (a) has preferably 500 more than number average molecular weight (Mn) in the range of 1,000-5,000,000, and Mw/Mn (Mw: weight average molecular weight, Mn: number average molecular weight) is 1.3 or less preferably 1.5 or less.

[0022] In addition, using GPC (gel permeation chromatography), weight average molecular weight, number average molecular weight, and Mw/Mn are at dichlorobenzene solvents, and are measured at 140 degrees C.

[0023] As an olefin system polymer block (a) concerning this invention Polyethylene, HDPE, LLDPE (here) HDPE — as a comonomer component — the olefin compound of carbon numbers 3-8 — desirable — a propylene — 1-butene or 1-hexene 0.01-2.99 mol% content The ethylene system copolymer to carry out, LLDPE shows the ethylene system copolymer which does 3-10 mol% content of the above-mentioned comonomer component. Polypropylene, polybutene or 1-pentene, 1-hexene, 1-octene, Homopolymers, such as 1-decene; The copolymer of ethylene and a propylene, or the copolymer of ethylene and the olefin compound of carbon numbers 4-20, Specifically Ethylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-octene, Alpha olefins, such as 1-decene; A butadiene, an isoprene, 1, 4-pentadiene, Aromatic series vinyl compounds [such as diene compound; styrene], such as 1, 5-hexadiene, 1, and 7-OKUTA diene; Tetracyclo dodecen, A copolymer with annular olefin compounds, such as norbornene and methyl norbornene, etc. is desirable (when a comonomer is the olefin compound of carbon numbers 3-8, when other, it is more than 0.01 mol% more than content 10 mol%). Or the copolymer of a propylene and the olefin compound of the aforementioned carbon numbers 4-20 is mentioned preferably. A kind or two sorts or more are sufficient as the comonomer used in these cases.

[0024] In these, polyethylene, HDPE, LLDPE, polypropylene, polybutene, ethylene/propylene copolymer, ethylene / butene copolymer, and ethylene / hexene copolymer are desirable, and especially HDPE, LLDPE, polypropylene, polybutene, ethylene/propylene copolymer, ethylene / butene copolymer, and ethylene / hexene copolymer are desirable.

[0025] As an olefin polymer block (a) which furthermore relates to this invention, it is the polymer of ethylene and number average molecular weight (Mn) is 50,000 or more, it is desirable that Mw/Mn is 1.5 or less, and it is more desirable that it is 1.3 or less.

[0026] Moreover, (a) is the polymer of a propylene or a butene and it is desirable that the racemic diad (r) which Mw/Mn is 1.3 or less preferably 1.5 or less, and the number average molecular weight (Mn) of (a) measured by ¹³C-NMR or more by 500 is 0.85 or more.

[0027] moreover, other voice of this invention — the olefin system polymer block (a) of the block copolymer applied like is an olefin system block copolymer including the semi block with which the semi block acquired from at least one sort of olefins chosen from the olefin of (i) carbon atomic numbers 2-20 differs from the above-mentioned semi-block (i) acquired from at least one sort of olefins chosen from the olefin of (ii) carbon atomic numbers 2-20.

[0028] The above-mentioned semi-block (i) and (ii) may be polymers of one sort of olefins chosen from the olefin of the carbon atomic numbers 2-20, and may be the random copolymer of two or more sorts of olefins chosen from the olefin of the carbon atomic numbers 2-20.

[0029] When a semi block is the copolymer obtained from two or more sorts of olefin monomers, the so-called tapered polymer (inclination copolymer) from which the copolymer and monomer presentation whose monomer presentation is a fixed ratio in a block segment change continuously is contained.

[0030] As for the semi block (i) and the semi block (ii), at least one of the class of monomeric unit, the combination of a monomer and a comonomer, and the ratios of a monomer and a comonomer differ.

[0031] What has a carbon atomic number [be / the same as that of the above / it as an olefin of 2-20] is mentioned. this olefin system polymer block (a) — number average molecular weight — 1,000-10,000,000 — it is in the range of 2,000-1,000,000 preferably, and Mw/Mn is 1.3 or less preferably 1.5 or less.

[0032] moreover, a semi block (i) — number average molecular weight — 500-9,990,000 — desirable — the range of 1,000-990,000 — it is — a semi block (ii) — number average molecular weight — 500-9,990,000 — it is in the range of 1,000-990,000 preferably.

[0033] in addition, an olefin system polymer block (a) — the above-mentioned semi-block (i) and a semi block (ii) — adding — further — a semi block (iii) — an unit — or you may have more than one. In this case, this block copolymer is [(i)-(ii)-(iii)_n]. A gestalt is taken. Here, n is the integer of 1 thru/or 3 preferably one or more, and adjacent semi blocks are semi blocks different, respectively.

[0034] A semi block (iii) may be a polymer of one sort of olefins chosen from the olefin of the carbon atomic numbers 2-20, and may be the random copolymer of two or more sorts of olefins chosen from the olefin of the carbon atomic numbers 2-20.

[0035] As (ii) ii [the above-mentioned semi-block (i) and] Reaching (iii), the following semi blocks are desirable. polyethylene, HDPE, and LLDPE (this case — HDPE — as a comonomer component — the olefin compound of

carbon numbers 3-8 — desirable — a propylene —) 1-butene or 1-hexene — 0.01-2.99-mol% — the ethylene system copolymer to contain — LLDPE puts the ethylene system copolymer which does 3-10 mol% content of the above-mentioned comonomer component. Polypropylene, polybutene and 1-pentene, 1-hexene, 1-octene, Homopolymers, such as 1-decene, the copolymer of ethylene and a propylene, or a copolymer with the olefin compound of carbon numbers 4-20, Specifically Ethylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene etc.; A butadiene, an isoprene, 1, 4-pentadiene, Aromatic series vinyl compounds, such as diene compounds, such as 1, 5-hexadiene, 1, and 7-OKUTA diene, and styrene; Tetracyclo dodecen, A copolymer with annular olefin compounds, such as norbornene and methyl norbornene, etc. is mentioned preferably (when a comonomer is the olefin compound of carbon numbers 3-8, when other, it is more than 0.01 mol% more than content 10 mol%). Or the copolymer of a propylene and the olefin compound of the above-mentioned carbon numbers 4-20 is mentioned preferably. A kind or two sorts or more are sufficient as the comonomer used in these cases. In these, polyethylene, HDPE, LLDPE, polypropylene, polybutene, ethylene/propylene copolymer, ethylene / butene copolymer, and ethylene / hexene copolymer are desirable, and the block with which it consists of HDPE, LLDPE, polypropylene, polybutene, ethylene/propylene copolymer, ethylene / butene copolymer, ethylene / hexene copolymer, etc. is mentioned. [0036] In this case, kind content of the semi block acquired from ethylene is carried out at least, that 50,000 more than number average molecular weight is in the range of 50,000-10,000,000 preferably, it is desirable that Mw/Mn is 1.5 or less, and it is more desirable that it is 1.3 or less.

[0037] The polar-group content polymer block (b) in the block copolymer of an olefin system polymer block (a) and a polar-group content polymer block (b) manufactured by this invention is a polymer which contains at least one or more polar groups in a principal chain and/or a side chain, and is the polymer of the below-mentioned polar-group content monomer. In this case, a kind or two sorts or more are sufficient as the monomer used.

[0038] As a polar-group content monomer used for this invention, into a monomer molecule, it has atoms other than carbon and hydrogen, and the monomer in which anionic polymerization, cationic polymerization, a radical polymerization, and ring opening polymerization are possible can be mentioned. Specifically An acrylic acid, a methacrylic acid, a fumaric acid, a maleic anhydride, alpha, such as an itaconic acid and itaconic acid anhydride, beta-unsaturated carboxylic acid, and its acid anhydride, An annular olefin carboxylic acid and its anhydrides, such as the bicyclo (2, 2, 1)-5-heptene -2 and 3-dicarboxylic acid, Furthermore, the sodium salt of these carboxylic acids, potassium salt, lithium salt, Metal salts, such as zinc salt, magnesium salt, and a calcium salt; A methyl acrylate, An ethyl acrylate, acrylic-acid n-propyl, acrylic-acid isopropyl, Acrylic-acid n-butyl, isobutyl acrylate, acrylic acid tert-butyl, 2-ethylhexyl acrylate, a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, Methacrylic-acid n-propyl, methacrylic-acid isopropyl, n-butyl methacrylate, Methacrylic-acid isobutyl, metaglycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, alpha, such as itaconic-acid monoglycidyl ester, beta-unsaturated-carboxylic-acid ester; Vinyl acetate, Propionic-acid vinyl, caproic-acid vinyl, capric-acid vinyl, lauric-acid vinyl, Vinyl ester, such as stearin acid vinyl and trifluoroacetic acid vinyl; Vinyl fluoride Halogenation olefins, such as a vinyl chloride, a vinylidene chloride, vinyl bromide, and iodation vinyl; Acrylonitrile, Partial saturation cyano compounds, such as a methacrylonitrile; Acrylamide, a meta-KURIRO amide, Partial saturation amides, such as N and N-dimethyl acrylamide; A vinyl methyl ketone, Partial saturation ketones, such as a vinyl ethyl ketone; Cyclic ester, such as a caprolactone and a caprolactam, Cyclic amide; A tetrahydrofuran, dihydrofuran, cumarone, ethyleneoxide, Cyclic ether, such as propylene oxide; The methyl vinyl ether, Partial saturation ether, such as ethyl vinyl ether; Methoxy styrene, Ethoxy styrene, a vinyl benzoic acid, vinyl methyl benzoate, vinylbenzyl acetate, Functional-group content styrene derivative; N-vinyl pyrrolidone, such as hydroxystyrene, o-chloro styrene, p-chloro styrene, and a divinylbenzene, Vinyl group content heterocycle compounds, such as N-vinylcarbazole and vinylpyridine; alkylene oxide [such as ethylene oxide and propylene oxide]; etc. can be mentioned. About the manufacture approach of the block copolymer of the above olefin system polymers and polar-group content monomer polymer concerning this invention, it mentions later.

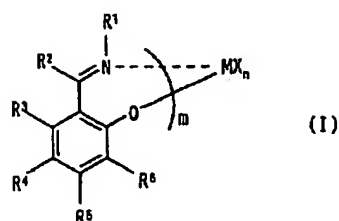
[0039] It is desirable 100-1,000,000, and for the number average molecular weight of this polar-group content polymer block (b) to be in the range of 500-100,000 preferably.

[0040] Such an olefin system polymer and a block copolymer of a polar-group content polymer are used suitable for various applications, such as various additives, such as various shaping material, such as a film, a sheet, and a blow molding article, a compatibilizer, and a modifier, and a coating, adhesives.

[0041] By the manufacture approach of the olefin system polymer concerning this invention the catalyst for olefin polymerization containing the transition-metals compound (A) expressed with the following general formula (I) and (** 3) — preferably (A) The transition-metals compound expressed with the following general formula (I), and the (B) (B-1) organometallic compound, (B-2) The catalyst for olefin polymerization which consists of at least one sort of compounds chosen from an organic aluminum oxy compound and (B-3) the compound which reacts with a transition-metals compound (A) and forms an ion pair is used.

[0042]

[Formula 3]



[0043] First, each component which forms the catalyst for olefin polymerization used by this invention is explained. (A) The transition-metals compound (A) used by transition-metals compound this invention is a compound expressed with said general formula (I) and (** 3).

[0044] (In addition, it is N [Although having configured is shown, M does not have to be made general even if it has configured in this invention.])

Among a general formula (I), M shows the transition-metals atom chosen from the 4-5th groups of the periodic table, is specifically titanium, a zirconium, a hafnium, vanadium, niobium, a tantalum, etc., is four groups' transition-metals atom preferably, is specifically titanium, a zirconium, and a hafnium, and is titanium more preferably.

[0045] m shows 1 or 2 and is 2 preferably. R1 The hydrocarbon group which has one or more halogen atoms of the carbon atomic numbers 1-30 is shown, and it is desirable that it is a fluorine content hydrocarbon group. R2 -R5 You may differ, even if mutually the same, and a hydrogen atom, a hydrocarbon group, a hydrocarbon permutation silyl radical, an oxygen content radical, a nitrogen content radical, or a sulfur content radical is shown.

[0046] R6 A hydrocarbon group or a hydrocarbon permutation silyl radical is shown. Moreover, R1 -R6 You may differ, even if mutually the same, and it may connect mutually [two or more pieces] of these, and the ring may be formed.

[0047] R1 The hydrocarbon group which has one or more halogen atoms is shown, and the fluorine content hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1-30 is desirable. Specifically Trifluoromethyl, perfluoro ethyl, perfluoro propyl, Perfluoro butyl, perfluoro pentyl, perfluoro hexyl, Perfluoro heptyl, perfluoro octyl, perfluoro DESHIRU, 1H and 1H-perfluoro propyl, 1H, and 1H-perfluoro butyl, 1H and 1H-perfluoro pentyl, 1H, and 1H-perfluoro hexyl, 1H and 1H-perfluoro heptyl, 1H, and 1H-perfluoro octyl, 1H and 1H-perfluoro DESHIRU, perfluoro cyclohexyl, trifluoromethylcyclohexyl, Screw (trifluoromethyl) cyclohexyl trifluoromethyl fluoro cyclohexyl, Mono-fluoro phenyl, difluoro phenyl, trifluoro phenyl, Tetrafluoro phenyl, pentafluorophenyl, pentafluorophenyl (trifluoromethyl), Fluoro phenyl, trifluoro methylphenyl, (Trifluoromethyl) Screw (trifluoromethyl) phenyl, tris (trifluoromethyl) phenyl, Tetrakis (trifluoromethyl) phenyl, pentakis (trifluoromethyl) phenyl, Perfluoro ethyl phenyl, screw (perfluoro ethyl) phenyl, Perfluoro propyl phenyl, perfluoro buthylphenyl, perfluoro pentyl phenyl, Perfluoro hexyl phenyl, screw (perfluoro hexyl) phenyl, perfluoro naphthyl, perfluoro phenan tolyl, perfluoro anthryl, tetrafluoro (trifluoromethyl) phenyl, etc. are mentioned.

[0048] R1 is the fluorine content aliphatic hydrocarbon radical of carbon numbers 3-30 preferably. Specifically 1H and 1H-perfluoro propyl, 1H, and 1H-perfluoro butyl, 1H and 1H-perfluoro pentyl, 1H, and 1H-perfluoro hexyl, 1H and 1H-perfluoro heptyl, 1H, and 1H-perfluoro octyl, It is the aromatic hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 6-30 permuted with 1H and 1H-perfluoro DESHIRU or the fluorine, and/or the fluorine content hydrocarbon. Specifically Mono-fluoro phenyl, difluoro phenyl, trifluoro phenyl, Tetrafluoro phenyl, pentafluorophenyl, pentafluorophenyl (trifluoromethyl), Fluoro phenyl, trifluoro methylphenyl, (Trifluoromethyl) Screw (trifluoromethyl) phenyl, tris (trifluoromethyl) phenyl, Tetrakis (trifluoromethyl) phenyl, pentakis (trifluoromethyl) phenyl, Perfluoro ethyl phenyl, screw (perfluoro ethyl) phenyl, Perfluoro propyl phenyl, perfluoro buthylphenyl, perfluoro pentyl phenyl, Perfluoro hexyl phenyl, screw (perfluoro hexyl) phenyl, perfluoro naphthyl, perfluoro phenan tolyl, perfluoro anthryl, tetrafluoro (trifluoromethyl) phenyl, etc. are mentioned.

[0049] It is R1 more preferably. The aromatic hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 6-30 of a fluorine permutation, It is the aromatic hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 7-30 permuted by the aromatic hydrocarbon radical or fluorine, and fluorine content hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 8-30 which were permuted with the two or more carbon atomic numbers fluorine content hydrocarbon. Specifically Mono-fluoro phenyl, difluoro phenyl, trifluoro phenyl, Tetrafluoro phenyl, pentafluorophenyl, pentafluorophenyl (trifluoromethyl), Fluoro phenyl, trifluoro methylphenyl, (Trifluoromethyl) Tris (trifluoromethyl) phenyl, tetrakis (trifluoromethyl) phenyl, Pentakis (trifluoromethyl) phenyl, perfluoro ethyl phenyl, Screw (perfluoro ethyl) phenyl, perfluoro propyl phenyl, Perfluoro buthylphenyl, perfluoro pentyl phenyl, perfluoro hexyl phenyl, Screw (perfluoro hexyl) phenyl, perfluoro naphthyl, perfluoro phenan tolyl, perfluoro anthryl, tetrafluoro (trifluoromethyl) phenyl, etc. are mentioned.

[0050] In addition, the aromatic hydrocarbon radical which has two or more substituents chosen from the group which consists of a fluorine and a fluorine content hydrocarbon group does not have especially a limit in the location of two or more substituents. Inside R1 of the above-mentioned instantiation It carries out and is mono-fluoro phenyl, difluoro phenyl, trifluoro phenyl, tetrafluoro phenyl, pentafluorophenyl, pentafluorophenyl (trifluoromethyl), 1H, and 1H-perfluoro octyl especially preferably.

[0051] R2 -R5 As a shown hydrocarbon group, the thing of the carbon atomic numbers 1-30 is mentioned, for example. Specifically Methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, carbon atomic numbers, such as isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, neopentyl one, and n-hexyl, — 1-30 — desirable — the alkyl group; vinyl of the shape of a straight chain of 1-20, and the letter of branching — the carbon atomic numbers 2-30, such as an allyl compound and isopropenyl, — desirable — the alkenyl radical; ethynyl of the shape of a straight chain of 2-20, and the letter of branching —

the carbon atomic numbers 2-30, such as propargyl, — desirable — the alkynyl group; cyclo propyl of the shape of a straight chain of 2-20, and the letter of branching — the carbon atomic numbers 3-30, such as cyclo butyl, cyclopentyl, cyclohexyl, and adamantyl, — desirable — the cycloalkane radical; cyclopentadienyl of 3-20 — The annular unsaturated hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 5-30, such as indenyl and fluorenyl; Phenyl, Benzyl, naphthyl, biphenyl, TAFENIRIRU, phenan tolyl, the carbon atomic numbers 6-30, such as anthryl, — alkylation aryl groups, such as aryl group; tolyl of 6-20, iso-propyl phenyl, tert-buthylphenyl, dimethylphenyl, and G tert-buthylphenyl, etc. are mentioned preferably.

[0052] Moreover, the above-mentioned hydrocarbon group may be permuted by other hydrocarbon groups, for example, aryl group permutation alkyl groups, such as benzyl and cumyl, etc. are mentioned. R2 -R5 As a hydrocarbon permutation silyl radical, the radical of 1-30 is mentioned, for example for the sum total of a carbon atomic number. Specifically, methyl silyl, dimethylsilyl, trimethylsilyl, ethyl silyl, diethyl silyl, triethyl silyl, diphenyl methyl silyl, triphenyl silyl, dimethylphenyl silyl, dimethyl-tert-butylsilyl, dimethyl (pentafluorophenyl) silyl, etc. are mentioned. In these, methyl silyl, dimethylsilyl, trimethylsilyl, ethyl silyl, diethyl silyl, triethyl silyl, dimethylphenyl silyl, triphenyl silyl, etc. are desirable. Trimethylsilyl, triethyl silyl, triphenyl silyl, and dimethylphenyl silyl are especially desirable.

[0053] The oxygen content radical which R2 -R5 show is a radical which contains 1-5 oxygen atoms in a radical, and heterocyclic compound residue which is mentioned later is not contained. Moreover, the radical which these atoms and oxygen atoms couple directly is not contained in an oxygen content radical, either, including a nitrogen atom, a sulfur atom, the Lynn atom, a halogen atom, or a silicon atom. Specifically, aryl alkoxy group; acetoxy radical; carbonyl groups, such as aryloxy radical; phenyl methoxies, such as alkoxy group; phenoxies, such as hydroxy group; methoxy and ethoxy ** propoxy and butoxy ones, methylphenoxy, dimethyl phenoxy, and naphthoxy one, and phenylethoxy, etc. are mentioned as an oxygen content radical. When an oxygen content radical contains a carbon atom, it is desirable 1-30, and for a carbon atomic number to be in the range of 1-20 preferably.

[0054] The nitrogen content radical which R2 -R5 show is a radical which contains 1-5 nitrogen atoms in a radical, and heterocyclic compound residue which is mentioned later is not contained. Specifically as a nitrogen content radical, an arylamino radical or alkyl arylamino radicals, such as alkylamino radical; phenylamino, such as amino-group; methylamino, dimethylamino, diethylamino, dipropylamino, dibutylamino, and dicyclohexylamino, diphenylamino, ditolylamino, dinaphthylamino, and methylphenylamino, etc. are mentioned.

[0055] R2 -R5 The shown sulfur content radical is a radical which contains 1-5 sulfur atoms in a radical, and heterocyclic compound residue which is mentioned later is not contained. As a sulfur content radical, specifically Methyl sulfonate, trifluoromethane sulfonate, Phenyl sulfonate, benzyl sulfonate, p-toluene sulfonate, Trimethyl benzene sulfonate, TORISO butylbenzene sulfonate, Sulfonate radicals, such as p-chlorobenzene sulfonate and pentafluoro benzene sulfonate; Methyl sulfinat, Sulfinat group; alkylthio groups, such as phenyl sulfinat, benzyl SURUFINETO, p-toluenesulfonate, trimethyl benzene sulfinat, and pentafluoro benzene sulfinat; an aryl thio radical etc. is mentioned. When a sulfur content radical contains a carbon atom, it is desirable 1-30, and for a carbon atomic number to be in the range of 1-20 preferably.

[0056] R6 As a shown hydrocarbon group, the thing of the carbon atomic numbers 1-30 is mentioned, for example. Specifically Methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, Isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl, neopentyl, carbon atomic numbers, such as n-hexyl, — 1-30 — desirable — the alkyl group; cyclo propyl of the shape of a straight chain of 1-20, and the letter of branching — Carbon atomic numbers, such as cyclo butyl, cyclopentyl, cyclohexyl, norbornyl, and adamantyl, 3-30, the hydrocarbon-group; phenyl that has the alicycle frame of 3-20 preferably, Benzyl, naphthyl, biphenyl, TORIFENIRIRU, fluorenyl, carbon atomic numbers, such as anthryl and phenan tolyl, — 6-30 — desirable — aryl group [of 6-20]; — and these radicals — a carbon atomic number — 1-30 — 6-30, the radical that substituents, such as an aryl group of 6-20, permuted further preferably are mentioned preferably, and the alkyl group of 1-20 and a carbon atomic number are tert-butyls more preferably.

[0057] R6 As a shown hydrocarbon permutation silyl radical, it is R2 -R5. The same thing is mentioned. n is a number which fills the valence of M, is specifically the integer of 2-4, and is 2 preferably.

[0058] X shows a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, an oxygen content radical, a sulfur content radical, a nitrogen content radical, a boron content radical, an aluminum content radical, the Lynn content radical, a halogen content radical, heterocyclic compound residue, a silicon content radical, a germanium content radical, or a tin content radical. In addition, it may join together mutually and two or more radicals shown by X may form a ring.

[0059] Moreover, when n is two or more, even if two or more radicals shown by X are mutually the same, they may differ. A fluorine, chlorine, a bromine, and iodine are mentioned as a halogen atom.

[0060] As a hydrocarbon group, it is said R2 -R5. What was illustrated, and the same thing are mentioned. Specifically Methyl, ethyl, propyl, butyl, hexyl, octyl, Alkyl groups, such as nonyl, dodecyl, and eye KOSHIRU; Cyclopentyl, Carbon atomic numbers, such as cyclohexyl, norbornyl, and adamantyl, the cycloalkyl radical; vinyl of 3-30, Alkenyl radicals, such as propenyl and cyclohexenyl; Benzyl, phenylethyl, Arylated alkyl radicals, such as phenylpropyl; aryl groups, such as phenyl, tolyl, dimethylphenyl, trimethyl phenyl, ethyl phenyl, propyl phenyl, a biphenyl, naphthyl, methyl naphthyl, anthryl, and phenan tolyl, etc. are mentioned. Moreover, halogenated hydrocarbon and the radical which at least one hydrogen of the hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1-20 permuted by the halogen are also specifically contained in these hydrocarbon groups.

[0061] As an oxygen content radical, it is said R2 -R5. What was illustrated, and the same thing are mentioned. As a sulfur content radical, it is said R2 -R5. What was illustrated, and the same thing are mentioned.

[0062] As a nitrogen content radical, it is said R2 -R5. What was illustrated, and the same thing are mentioned. A

boron content radical is a radical which contains 1-5 boron atoms in a radical, and the above-mentioned heterocyclic compound residue is not contained. Specifically, BR4 (R shows an aryl group, a halogen atom, etc. which may have hydrogen, an alkyl group, and a substituent) is mentioned as a boron content radical.

[0063] An aluminum content radical is a radical which contains 1-5 aluminum atoms in a radical. Specifically, AIR4 (R shows an aryl group, a halogen atom, etc. which may have hydrogen, an alkyl group, and a substituent) is mentioned as an aluminum content radical.

[0064] The Lynn content radical is a radical which contains 1-5 Lynn atoms in a radical, and the above-mentioned heterocyclic compound residue is not contained. Specifically, phosphite radical (phosphide radical); phosphonic acid radical; phosphinic acid radicals, such as thoria reel phosphine radical; methyl phosphite, such as trialkylphosphine radical; triphenyl phosphine, such as a trimethyl phosphine, tributyl phosphine, and tri-cyclohexyl phosphine, and a tritoyl phosphine, ethylphosphite, and phenyl phosphite, etc. are mentioned as a Lynn content radical.

[0065] Specifically, iodine content radicals, such as chlorine content radicals, such as fluorine content radicals, such as PF6 and BF4, and ClO4, SbCl6, and IO4, are mentioned as a halogen content radical. As heterocyclic compound residue, a carbon atomic number is mentioned for 1-30, the radical that substituents, such as an alkyl group of 1-20 and an alkoxy group, permuted further preferably to residue and such heterocyclic compound residue, such as sulphur-containing compounds, such as oxygenated compounds, such as nitrogen-containing compounds, such as a pyrrole, a pyridine, a pyrimidine, a quinoline, and triazine, a furan, and a pyran, and a thiophene.

[0066] A silicon content radical is a radical which contains 1-5 silicon atoms in a radical. Specifically, silicon permutation aryl groups, such as silicon permutation alkyl group; trimethylsilyl phenyls [such as hydrocarbon permutation silyl ether group; trimethylsilylmethyl,], such as the hydrocarbon permutation silyl radical; trimethylsilyl ether, such as phenyl silyl, diphenyl silyl, trimethylsilyl, triethyl silyl, TORIPURO pill silyl, tricyclohexyl silyl, triphenyl silyl, methyl diphenyl silyl, tritoyl silyl, and trinaphthyl silyl; etc. are mentioned as a silicon content radical. in addition, the case where a silicon content radical contains a carbon atom — a carbon atomic number — 1-30 — it is the range of 1-20 preferably.

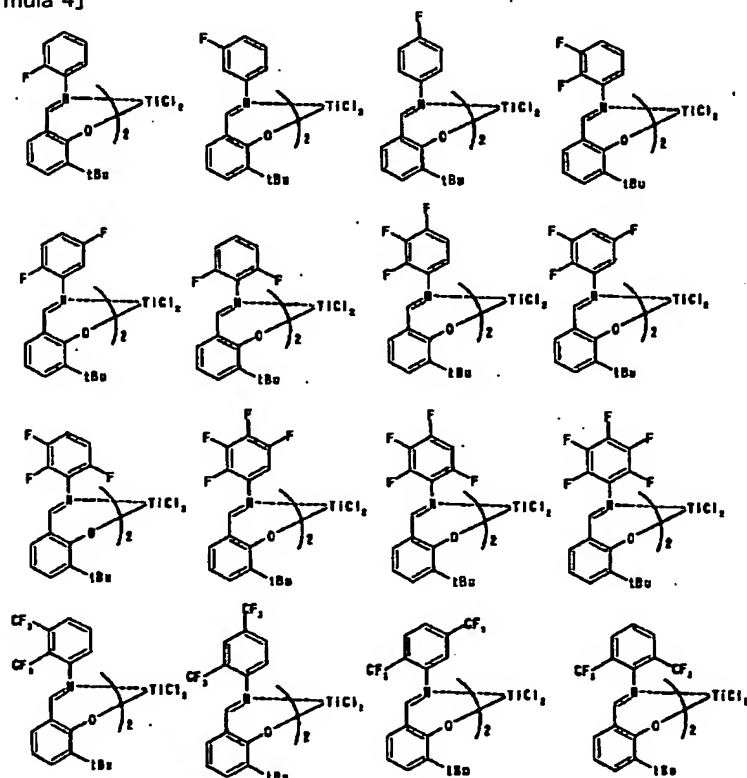
[0067] Specifically, the radical which permuted the silicon of said silicon content radical by germanium is mentioned as a germanium content radical. Specifically, the radical which permuted the silicon of said silicon content radical by tin is mentioned as a tin content radical.

[0068] It is desirable that M is the transition-metals atom of the 4th group of a periodic table in said general formula (I), m is 2, and it is the aromatic hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 6-30 which have the atom or at least two radicals as which R1 is chosen from a fluorine and a fluorine content hydrocarbon group as a transition-metals compound (A) used by this invention. Moreover, M is a titanium atom, R1 is a pentafluorophenyl radical and it is desirable that R6 is especially t-butyl.

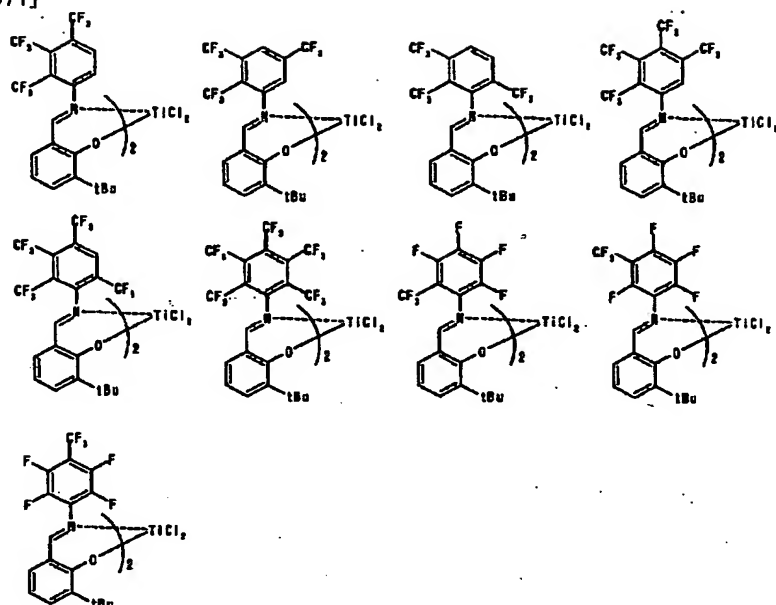
[0069] Although the concrete example of a transition-metals compound expressed with the above-mentioned general formula (I) below is shown, it is not limited to these.

[0070]

[Formula 4]



[0071]



[0072] In addition, Bu shows butyl during the above-mentioned instantiation. In this invention, the transition-metals compound which transposed the titanium metal to metals other than titanium, such as a zirconium and a hafnium, can also be used in the above compounds.

[0073] Such a manufacture approach especially of a transition-metals compound (A) can be compounded by making the compound (ligand precursor) which serves as a ligand when a transition-metals compound is compounded, for example, and the transition-metals M content compound expressed with MX_k (M and X are synonymous with M and X in the above-mentioned general formula (I), and k is a number which fills the valence of M.) react, without being limited.

[0074] A ligand precursor is obtained by making a salichlaldehyde compound, and the primary amine compound expressed with formula R1-NH2 (R1 is synonymous with the above.), for example, an aniline compound, and an alkylamine compound react. Specifically, both start compounds are dissolved in a solvent. Although what is usually used for such a reaction is used as a solvent, hydrocarbon solvents, such as alcoholic solvents, such as a methanol and ethanol, or toluene, are desirable especially. Subsequently, if the obtained solution is stirred on reflux conditions from a room temperature for about 1 to 100 hours, a corresponding ligand precursor will be obtained. In case a ligand precursor is compounded, the acid catalyst of formic acid, an acetic acid, toluenesulfonic acid, etc. may be used as a catalyst. Moreover, if molecular sieves, magnesium sulfate, or a sodium sulfate is used or it dehydrates as a dehydrating agent using the Dean SHUTAKU trap, it is effective for reaction advance.

[0075] Next, a corresponding transition-metals compound is compoundable by making it react with the ligand precursor obtained in this way and a transition-metals M content compound. After specifically dissolving the compound ligand precursor in a solvent, making a base contact if needed and preparing phenoxide salt, it mixes with metallic compounds, such as a metal halogenide and a metal alkyl ghost, under low temperature, and stirs under a room temperature or reflux conditions from -78 degrees C for about 1 to 48 hours. Although what is usually used for such a reaction is used as a solvent, hydrocarbon solvents, such as polar solvents, such as the ether and a tetrahydrofuran (THF), and toluene, these mixed solvents, etc. are used preferably especially. Moreover, as a base used in case phenoxide salt is prepared, organic bases, such as metal salts, such as sodium salt, such as lithium salt, such as n-butyl lithium, and sodium hydride, and triethylamine, a pyridine, are desirable.

[0076] Moreover, not passing through phenoxide salt preparation, it is carrying out the direct reaction of a ligand precursor and the transition-metals M content compound depending on the property of a compound, and a corresponding transition-metals compound can also be compounded.

[0077] Furthermore, it is also possible to exchange the metal M in the compound transition-metals compound for another transition metals with a conventional method. Moreover, R1 -R6 When it is H any they are, substituents other than H can be introduced in the phase of composite arbitration.

[0078] Moreover, a transition-metals compound cannot be isolated but the reaction solution of a ligand precursor and a transition-metals M content compound can also be used for a polymerization as it is. the above transition-metals compounds (A) are independent one sort — or two or more sorts are combined and it is used.

[0079] The transition-metals compound which may use independently the transition-metals compound (A) expressed above (I) as an olefin polymerization catalyst in this invention, and is expressed with (A) above (I), (B) (B-1) A kind of compound chosen from an organometallic compound (B-2) organic aluminum oxy compound and (B-3) the compound which reacts with a transition-metals compound (A) and forms an ion pair may be used as an olefin polymerization catalyst at least.

[0080] (B-1) As an organometallic compound used if needed by organometallic compound this invention (B-1), the

organometallic compound of periodic-table the 1st and 2 group and as shown in the following general formula (B-1a), (B-1b), and (B-1c), and the 12th and 13 group is specifically used.

[0081]

[Formula 5]



[0082] (— even when the inside of a formula, and Ra and Rb are mutually the same — differing — **** — a carbon atomic number — 1-15 — desirable — the hydrocarbon group of 1-4 — being shown — X — a halogen atom — being shown — m — $0 < m \leq 3$ and n — $0 \leq n < 3$ and p — $0 \leq p < 3$ and q — $0 \leq q < 3$, and is $m+n+p+q=3$.) — organoaluminium compound expressed.

[0083]

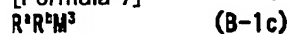
[Formula 6]



[0084] (— the inside of a formula, and M2 — Li, Na, or K — being shown — Ra — a carbon atomic number — 1-15 — the hydrocarbon group of 1-4 is shown preferably.) — ** alkylation object of the 1st group metal of a periodic table and aluminum which are expressed.

[0085]

[Formula 7]



[0086] (— even when the inside of a formula, and Ra and Rb are mutually the same — differing — **** — a carbon atomic number — 1-15 — the hydrocarbon group of 1-4 is shown preferably, and M3 is Mg, Zn, or Cd.) — dialkyl compound of the 2nd group of the periodic table to whom it is expressed, or the 12th group metal.

[0087] The following compounds etc. can be illustrated as an organoaluminium compound which belongs above (B-1a).

General formula $Ra_m Al (OR^b)_m$ (Ra and Rb among a formula) even when it is mutually the same — differing — **** — a carbon atomic number — 1-15 — the hydrocarbon group of 1-4 is shown preferably, and m is the number of $1.5 \leq m \leq 3$ preferably. organoaluminium compound and general formula $Ra_m Al X_{3-m}$ (the hydrocarbon group of 1-4 is shown preferably, X shows a halogen atom, and m is $0 < m < 3$ preferably. the inside of a formula, and Ra — a carbon atomic number — 1-15 —) expressed The organoaluminium compound, general formula $Ra_m Al H_{3-m}$ (among a formula) which are expressed Ra — a carbon atomic number — 1-15 — the hydrocarbon group of 1-4 is shown preferably, and m is $2 \leq m < 3$ preferably. The organoaluminium compound, general formula $Ra_m Al (OR^b)_n X_q$ (Ra and Rb among a formula) which are expressed even when it is mutually the same — differing — **** — a carbon atomic number — 1-15 — the hydrocarbon group of 1-4 is shown preferably, X shows a halogen atom, $0 \leq n < 3$ and q of $0 < m \leq 3$ and n are the number of $0 \leq q < 3$, and m is $m+n+q=3$. The organoaluminium compound expressed. More specifically as an organoaluminium compound belonging to (B-1a) Trimethylaluminum, Triethylaluminum, Tori n-butyl aluminum, Tori n-propyl aluminum, Tori n-pentyl aluminum, Tori n-hexyl aluminum, Tori n-octyl aluminum, Tori n-alkylaluminum, such as Tori n-DESHIRU aluminum; Triisopropyl aluminum, Triisobutylaluminum, Tori sec-butyl aluminum, Tori tert-butyl aluminum, Tori 2-methylbutyl aluminum, Tori 3-methylbutyl aluminum, Tori 2-methyl pentyl aluminum, Tori 3-methyl pentyl aluminum, Tori 4-methyl pentyl aluminum, Tori 2-methyl hexyl aluminum, Tori branched chain alkylaluminum, such as Tori 3-methyl hexyl aluminum and Tori 2-ethylhexyl aluminum; Tricyclohexyl aluminum, Tricyclo alkylaluminum, such as tricyclo octyl aluminum; thoria reel aluminum; $(i-C_4H_9) X Al_y (C_5H_{10})_z$, such as triphenyl aluminum and tritolyl aluminum (among a formula, X, y, and z are positive numbers and are $z \geq 2X$.) etc. — trialkenylaluminum; isobutyl aluminum methoxides, such as TORISO prenyl aluminum expressed, — Alkylaluminum alkoxides, such as isobutyl aluminum ethoxide and isobutyl aluminum isopropoxide; A dimethyl aluminum methoxide, Dialkyl aluminum alkoxides, such as diethyl aluminum ethoxide and dibutyl aluminum butoxide; Ethyl aluminum sesquiethoxide, Alkylaluminum sesquialkoxides, such as butyl aluminum sesquibutoxide; The alkylaluminum; diethyl aluminum phenoxide which has the average presentation expressed with $Ra_{2.5}$ aluminum $(OR^b)_{0.5}$ etc. and by which alkoxy ** was carried out partially, Diethyl aluminum (2, 6-G tert-butyl-4-methyl phenoxide), An ethyl aluminum screw (2, 6-G tert-butyl-4-methyl phenoxide), Diisobutyl aluminum (2, 6-G tert-butyl-4-methyl phenoxide); Dimethyl aluminum chloride, A diethylaluminium chloride, dibutyl aluminum chloride, diethyl aluminum bromide, Dialkyl aluminum halide, such as diisobutyl aluminum chloride; Ethylaluminium sesquichloride, Alkylaluminium sesquihalide, such as butyl aluminum sesquichloride and ethylaluminiumsesquibromide; Ethyl aluminum dichloride, propyl aluminum dichloride and butyl aluminum — a jib — the alkylaluminum; diethyl aluminum hydride halogenated partially [alkylaluminum dihalide, such as ROMIDO, etc.] — Dialkylaluminium hydrides, such as a dibutyl aluminum hydride and a diisobutyl aluminum hydride; An ethyl aluminum dihydrido, Alkylaluminium hydrogenated partially [others, such as alkylaluminium dihydridos, such as a propyl aluminum dihydrido,]; Ethyl aluminum ethoxy chloride, The alkylaluminium which alkoxy-**(ed) and was halogenated partially [butyl aluminum butoxy chloride, ethyl aluminum ethoxy bromide, etc.] is mentioned.

[0088] Moreover (B-1a), the organoaluminium compound which could also use the similar compound, for example, two or more aluminium compounds combined through the nitrogen atom is mentioned. as such a compound — concrete — $2(C_2H_5) AlN(C_2H_5)$ aluminum $(C_2H_5)_2$ etc. — it is mentioned.

[0089] as the compound which belongs above (B-1b) — $LiAl (C_2H_5)_4$ and $LiAl (C_7H_{15})_4$ etc. — it is mentioned.

Moreover, in addition to this as an organometallic compound (B-1), methyl lithium, an ethyl lithium, a propyl lithium, butyl lithium, methyl magnesium bromide, methyl magnesium chloride, ethyl magnesium bromide, ethyl magnesium chloride, propyl magnesium bromide, propyl magnesium chloride, butyl magnesium bromide, butyl magnesium chloride, dimethyl magnesium, diethyl magnesium, dibutyl magnesium, butyl ethyl magnesium, etc. can also be used.

[0090] Moreover, combination with a compound with which the above-mentioned organoaluminium compound is formed within a polymerization system, for example, aluminum halide, and alkyl lithium, or the combination of aluminum halide and alkyl magnesium can also be used.

[0091] (B-1) In an organometallic compound, an organoaluminium compound is desirable.

The above (B-1) organometallic compounds are one-sort independent, or are combined two or more sorts and used.

[0092] (B-2) The organic aluminum oxy compound used if needed by organic aluminum oxy compound this invention (B-2) may be an organic aluminum oxy compound of benzene insolubility which may be well-known aluminosilicate and is conventionally illustrated by JP, 2-78687, A.

[0093] Conventionally, well-known aluminosilicate can be manufactured by the following approaches, and is usually obtained as a solution of a hydrocarbon solvent, for example.

(1) How to add organoaluminium compounds, such as trialkylaluminium, to hydrocarbon medium suspension, such as the salts containing the compound containing the water of adsorption, or water of crystallization, for example, a magnesium chloride hydrate, a copper-sulfate hydrate, an aluminum-sulfate hydrate, a nickel-sulfate hydrate, and the 1st cerium hydrate of chlorination, and to make the water of adsorption or water of crystallization, and an organoaluminium compound react to it.

(2) How to make direct water, ice, or a steam act on organoaluminium compounds, such as trialkylaluminium, in media, such as benzene, toluene, ethyl ether, and a tetrahydrofuran.

(3) How to make organic stannic-acid ghosts, such as dimethyl tin oxide and dibutyltin oxide, react to organoaluminium compounds, such as trialkylaluminium, in media, such as Deccan, benzene, and toluene.

[0094] In addition, this aluminosilicate may contain a little organic metal component. Moreover, after distilling and removing a solvent or an unreacted organoaluminium compound from the collected solution of the above-mentioned aluminosilicate, a solvent may be made to suspend in the poor solvent of remelting or aluminosilicate.

[0095] Specifically, the same organoaluminium compound as what was illustrated as an organoaluminium compound which belongs above (B-1a) is mentioned as an organoaluminium compound used in case aluminosilicate is prepared.

[0096] Trialkylaluminium and tricyclo alkylaluminium are desirable and especially trimethylaluminium is [among these] desirable. The above organoaluminium compounds are one-sort independent, or are combined two or more sorts and used.

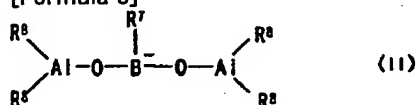
[0097] As a solvent used for preparation of aluminosilicate, hydrocarbon solvents, such as halogenide division of petroleum fractions, such as alicyclic group hydrocarbon; gasolines, such as aliphatic hydrocarbon; cyclopentanes, such as aromatic hydrocarbon; pentanes, such as benzene, toluene, a xylene, a cumene, and a cymene, a hexane, a heptane, an octane, Deccan, a dodecane, hexadecane, and an OKUTA decane, a cyclohexane, cyclooctane, and methylcyclopentane, kerosene, and gas oil, or the above-mentioned aromatic hydrocarbon, aliphatic hydrocarbon, and an alicyclic group hydrocarbon, a chlorination object and a bromination object, be mentioned. Furthermore, ether, such as ethyl ether and a tetrahydrofuran, can also be used. Aromatic hydrocarbon or aliphatic hydrocarbon is desirable especially among these solvents.

[0098] Moreover, the organic aluminum oxy compound of the above-mentioned benzene insolubility has that desirable whose aluminum component which dissolves in 60-degree C benzene is usually insolubility or poor solubility 5% or less 10% or less to what [what is 2% or less especially preferably], i.e., benzene, preferably in aluminum atom conversion.

[0099] The organic aluminum oxy compound which contained the boron expressed with the following general formula (II) and (** 8) as an organic aluminum oxy compound can also be mentioned.

[0100]

[Formula 8]



[0101] As for R⁷, a carbon atomic number shows the hydrocarbon group of 1-10 among a formula. You may differ, even if R⁸ is mutually the same, and a hydrogen atom, a halogen atom, and a carbon atomic number show the hydrocarbon group of 1-10.

[0102] The organic aluminum oxy compound containing the boron expressed with said general formula (II) is the alkyl boron acid expressed with the following general formula (III) (** 9), and [0103].

[Formula 9]



[0104] (R⁷ shows the same radical as the above among a formula.)

An organoaluminium compound can be manufactured in an inert solvent under an inert gas ambient atmosphere by making it react at the temperature of -80 degrees C - a room temperature for 1 minute to 24 hours.

[0105] As a concrete thing of the alkyl boron acid expressed with said general formula (III), methyl boron acid, ethyl

boron acid, isopropyl boron acid, n-propyl boron acid, n-butyl boron acid, isobutyl boron acid, n-hexyl boron acid, cyclohexyl boron acid, phenyl boron acid, 3, 5-difluoro boron acid, pentafluorophenyl boron acid, 3, and 5-screw (trifluoromethyl) phenyl boron acid etc. is mentioned. In these, a methyl boron acid, n-butyl boron acid, an isobutyl boron acid, 3, a 5-difluoro phenyl boron acid, and a pentafluorophenyl boron acid are desirable. These are one-sort independent, or are combined two or more sorts and used.

[0106] Specifically, the same organoaluminium compound as what was illustrated as an organoaluminium compound which belongs above (B-1a) is mentioned as such an alkyl boron acid and an organoaluminium compound made to react.

[0107] Trialkylaluminium and tricyclo alkylaluminum are desirable and especially trimethylaluminum, triethylaluminum, and triisobutylaluminum are [among these] desirable. These are one-sort independent, or are combined two or more sorts and used.

[0108] The above (B-2) organic aluminum oxy compounds are one-sort independent, or are combined two or more sorts and used.

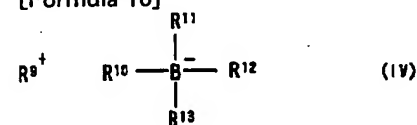
[0109] (B-3) The compound which reacts with the transition-metals compound (A) used if needed by compound this invention which reacts with a transition-metals compound (A) and forms an ion pair, and forms an ion pair (B-3) (It is hereafter called an "ionization ionicity compound".) If it carries out, JP,1-501950,A, JP,1-502036,A, The Lewis acid indicated by JP,3-179005,A, JP,3-179006,A, JP,3-207703,A, JP,3-207704,A, USP-5321106 No., etc., an ionicity compound, a borane compound, a carborane compound, etc. are mentioned. Furthermore, a heteropoly compound and an iso poly compound can also be mentioned.

[0110] Specifically as Lewis acid, it is BR₃ (R). It is the phenyl group or fluorine which may have substituents, such as a fluorine, a methyl group, and a trifluoromethyl radical. The compound shown is mentioned. For example, trifluoro boron, triphenyl boron, Tris (4-fluoro phenyl) boron, tris (3, 5-difluoro phenyl) boron, Tris (4-fluoro methylphenyl) boron, tris (pentafluorophenyl) boron, tris (p-tolyl) boron, tris (o-tolyl) boron, tris (3, 5-dimethylphenyl) boron, etc. are mentioned.

[0111] As an ionicity compound, the compound expressed with the following general formula (IV) and (** 10), for example is mentioned.

[0112]

[Formula 10]



[0113] As R⁹⁺, H⁺, a carbonium cation, an oxonium cation, an ammonium cation, a phosphonium cation, a cycloheptyltrieryl cation, the ferro SENIUMU cation that has transition metals are mentioned among a formula.

[0114] even when R¹⁰-R¹³ are mutually the same — differing — **** — an organic radical — they are an aryl group or a permutation aryl group preferably. Specifically, 3 permutation carbonium cations, such as a triphenyl carbonium cation, the Tori (methylphenyl) carbonium cation, and the Tori (dimethylphenyl) carbonium cation, etc. are mentioned as said carbonium cation.

[0115] As said ammonium cation, specifically A trimethylammonium cation, a triethyl ammonium cation, A TORIPURO pill ammonium cation, a tributyl ammonium cation, Trialkylammonium cations, such as a Tori (n-butyl) ammonium cation; N and N-dimethyl anilinium cation, N and N-diethyl anilinium cation, N, and N- an N [such as 2, 4, and 6-pentamethylanilinium cation,] and N-dialkyl anilinium cation; JI (isopropyl) ammonium cation — Dialkyl ammonium cations, such as a dicyclohexyl ammonium cation, etc. are mentioned.

[0116] Specifically, thoria reel phosphonium cations, such as an triphenyl phosphonium cation, the Tori (methylphenyl) phosphonium cation, and the Tori (dimethylphenyl) phosphonium cation, etc. are mentioned as said phosphonium cation.

[0117] R⁹⁺ If it carries out, a carbonium cation, an ammonium cation, etc. are desirable and triphenyl carbonium cation, N, and N-dimethyl anilinium cation, N, and N-diethyl anilinium cation is especially desirable.

[0118] Moreover, as an ionicity compound, trialkyl permutation ammonium salt, N, and N-dialkyl anilinium salt, dialkyl ammonium salt, a thoria reel HOSUFONIUMU salt, etc. can also be mentioned.

[0119] As trialkyl permutation ammonium salt, specifically For example, triethyl ammonium tetrapod (phenyl) boron, TORIPURO pill ammonium tetrapod (phenyl) boron, Tori (n-butyl) ammonium tetrapod (phenyl) boron, trimethylammonium tetrapod (p-tolyl) boron, Trimethylammonium tetrapod (o-tolyl) boron, Tori (n-butyl) ammonium tetrapod (pentafluorophenyl) boron, TORIPURO pill ammonium tetrapod (o, p-dimethylphenyl) boron, Tori (n-butyl) ammonium tetrapod (m and m-dimethylphenyl) boron, Tori (n-butyl) ammonium tetrapod (p-trifluoro methylphenyl) boron, Tori (n-butyl) ammonium tetrapod (3, 5-ditrifluoromethyl phenyl) boron, Tori (n-butyl) ammonium tetrapod (o-tolyl) boron, etc. are mentioned.

[0120] as N and N-dialkyl anilinium salt — concrete — for example, N and N-dimethyl anilinium tetrapod (phenyl) boron, N, and N-diethyl anilinium tetrapod (phenyl) boron, N, and N- 2, 4, and 6-pentamethylanilinium tetrapod (phenyl) boron etc. is mentioned.

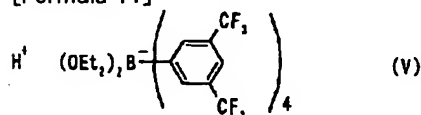
[0121] **, for example, JI (1-propyl) ammonium tetrapod (pentafluorophenyl) boron, dicyclohexyl ammonium tetrapod (phenyl) boron, etc. are specifically mentioned as dialkyl ammonium salt.

[0122] Furthermore, the boron compound expressed with triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate, N,

and N-dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate, ferro SENIUMU tetrapod (pentafluorophenyl) borate, triphenyl KARUBENIUMUPENTA phenyl cyclopentadienyl complex, N, and N-diethyl anilinium PENTAFENIRU cyclopentadienyl complex, the following type (V) (** 11) or (VI), and (** 12) can also be mentioned as an ionicity compound.

[0123]

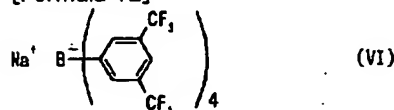
[Formula 11]



[0124] (Et shows an ethyl group among a formula.)

[0125]

[Formula 12]



[0126] As a borane compound, specifically For example, decaborane (14); screw [Tori (n-butyl) ammonium] nona borate, Screw [Tori (n-butyl) ammonium] deca borate, screw [Tori (n-butyl) ammonium] undeca borate, Screw [Tori (n-butyl) ammonium] dodeca borate, screw [Tori (n-butyl) ammonium] deca chloro deca borate, The salt of anions, such as screw [Tori (n-butyl) ammonium] dodeca chloro dodeca borate; Tori (n-butyl) ammonium screw (dodeca hydride dodeca borate) cobalt acid chloride (III), The salt of metal borane anions, such as screw [Tori (n-butyl) ammonium] screw (dodeca hydride dodeca borate) nickel acid chloride (III), etc. is mentioned.

[0127] As a carborane compound, specifically For example, 4-cull BANONA borane (14), 1, 3-JIKARUBA nona borane (13), 6, 9-JIKARUBA decaborane (14), The dodeca hydride-1-phenyl -1, 3-JIKARUBA nona borane, The dodeca hydride-1-methyl -1, 3-JIKARUBA nona borane, undecahydride -1, the 3-dimethyl -1, 3-JIKARUBA nona borane, 7, 8-JIKARUBA undeca borane (13), 2, 7-JIKARUBA undeca borane (13), Undecahydride -7, the 8-dimethyl -7, 8-JIKARUBA undeca borane, The dodeca hydride-11-methyl -2, 7-JIKARUBA undeca borane, Tori (n-butyl) ammonium 1-cull BADEKA borate, Tori (n-butyl) ammonium 1-KARUBA undeca borate, Tori (n-butyl) ammonium 1-KARUBA dodeca borate, Tori (n-butyl) ammonium 1-trimethylsilyl-1-cull BADEKA borate, Tori (n-butyl) ammonium BUROMO-1-KARUBA dodeca borate, Tori (n-butyl) ammonium 6-cull BADEKA borate (14), Tori (n-butyl) ammonium 6-cull BADEKA borate (12), Tori (n-butyl) ammonium 7-KARUBA undeca borate (13), Tori (n-butyl) ammonium 7, 8-dicarba undecaborate (12), Tori (n-butyl) ammonium 2, 9-dicarba undecaborate (12), The Tori (n-butyl) ammonium dodeca hydride-8-methyl -7, 9-dicarba undecaborate, Tori (n-butyl) ammonium undecahydride-8-ethyl -7, 9-dicarba undecaborate, Tori (n-butyl) ammonium undecahydride-8-butyl -7, 9-dicarba undecaborate, The Tori (n-butyl) ammonium undecahydride-8-allyl compound -7, 9-dicarba undecaborate, Tori (n-butyl) ammonium undecahydride-9-trimethylsilyl -7, 8-dicarba undecaborate, The salt of anions, such as Tori (n-butyl) ammonium undecahydride -4 and 6-dibromo-7-KARUBA undeca borate; Tori (n-butyl) ammonium screw (nona hydride -1, 3-JIKARUBA nona borate) cobalt acid chloride (III), A Tori (n-butyl) ammonium screw (undecahydride -7, 8-dicarba undecaborate) ferrate (III), Tori (n-butyl) ammonium screw (undecahydride -7, 8-dicarba undecaborate) cobalt acid chloride (III), Tori (n-butyl) ammonium screw (undecahydride -7, 8-dicarba undecaborate) nickel acid chloride (III), Tori (n-butyl) ammonium screw (undecahydride -7, 8-dicarba undecaborate) cuprate (III), A Tori (n-butyl) ammonium screw (undecahydride -7, 8-dicarba undecaborate) aurate (III), A Tori (n-butyl) ammonium screw (nona hydride -7, 8-dimethyl -7, 8-dicarba undecaborate) ferrate (III), A Tori (n-butyl) ammonium screw (nona hydride -7, 8-dimethyl -7, 8-dicarba undecaborate) chromate (III), Tori (n-butyl) ammonium screw (TORIBUROMOOKUTA hydride -7, 8-dicarba undecaborate) cobalt acid chloride (III), A tris [Tori (n-butyl) ammonium] screw (undecahydride-7-KARUBA undeca borate) chromate (III), A screw [Tori (n-butyl) ammonium] screw (undecahydride-7-KARUBA undeca borate) manganate (IV), Screw [Tori (n-butyl) ammonium] screw (undecahydride-7-KARUBA undeca borate) cobalt acid chloride (III), The salt of metal carborane anions, such as screw [Tori (n-butyl) ammonium] screw (undecahydride-7-KARUBA undeca borate) nickel acid chloride (IV), etc. is mentioned.

[0128] The heteropoly compound consists of an atom chosen from silicon, Lynn, titanium, germanium, an arsenic, and tin, and one sort or two sorts or more of atoms chosen from vanadium, niobium, molybdenum, and a tungsten. Specifically Lynn vanadium acid, Germano vanadium acid, arsenic vanadium acid, Lynn niobic acid, Germano niobic acid, a SHIRIKONO molybdic acid, molybdophosphoric acid, A titanium molybdic acid, the Germano molybdic acid, an arsenic molybdic acid, a tin molybdic acid, A tungstophosphoric acid, the Germano tungstic acid, a tin tungstic acid, Phosphorus molybdo vanadium acid, a phosphorus tongue SUTOBANAJINN acid, the Germano TANGUSUTOBANAJINN acid, Phosphorus molybdo TANGUSUTO vanadium acid, Germano molybdo TANGUSUTO vanadium acid, On the metal of the salt of a periodic table of a phosphorus molybdo tungstic acid, phosphorus molybdo niobic acid, and these acids; for example, the 1st group, and two groups, and a concrete target It is not this limitation although organic salt with a salt with a lithium, sodium, a potassium, a rubidium, caesium, beryllium, magnesium, calcium, strontium, barium, etc., a triphenyl ethyl salt, etc. can be used.

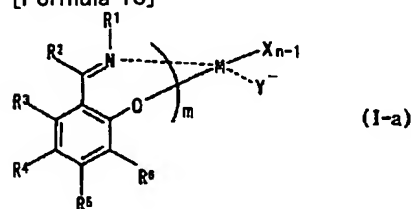
[0129] The above (B-3) ionization ionicity compounds are one-sort independent, or are combined two or more sorts and used. When making into the catalyst for olefin polymerization the transition-metals compound (A) mentioned

above and organic aluminum oxy compounds (B-2), such as methyl aluminoxane as a co-catalyst component, are used together, very high polymerization activity is shown to an olefin.

[0130] When a component (B) is used together with a transition-metals compound (A), a transition-metals compound (A) forms the compound expressed with the following general formula (I-a) (** 13) in a polymerization system.

[0131]

[Formula 13]



[0132] R1 -R6, and M, m, n and X are synonymous with R1 -R6 in the above-mentioned general formula (I), and M, m, n and X respectively among a formula, and Y shows the so-called anion of weak ligating property.

[0133] In the above-mentioned general formula (I-a), covalent bond of the association of Metals M and Y may be carried out, and it may be carrying out ionic bond. As an example of Y, Chemical Review magazine 88 volume 1405 pages (1988), Chemical Review magazine 93 volume 927 pages (1993), WO 98 / weak ligating property anion of a 30612 6-page publication is mentioned, and it is specifically AlR4- (R) You may differ, even if mutually the same. An oxygen atom, a nitrogen atom, the Lynn atom, The substituent containing a hydrogen atom, a halogen atom, or these, or an aliphatic hydrocarbon radical, An aromatic hydrocarbon radical, an alicycle group hydrocarbon group, or an aliphatic hydrocarbon radical, To an aromatic hydrocarbon radical or an alicycle group hydrocarbon group, an oxygen atom, a nitrogen atom, the radical which the substituent which has an oxygen atom, a nitrogen atom, the Lynn atom, or a halogen atom permuted by the radical which the Lynn atom or the halogen atom permuted or the aliphatic hydrocarbon radical, the aromatic hydrocarbon radical, or the alicycle group hydrocarbon group is shown. BR4- (even when R is mutually the same — differing — **** — an oxygen atom —) The substituent containing a nitrogen atom, the Lynn atom, a hydrogen atom, a halogen atom, or these, Or an aliphatic hydrocarbon radical, an aromatic hydrocarbon radical, or an alicycle group hydrocarbon group, To or an aliphatic hydrocarbon radical, an aromatic hydrocarbon radical, or an alicycle group hydrocarbon group the radical which the substituent which has an oxygen atom, a nitrogen atom, the Lynn atom, or a halogen atom permuted by the radical which the oxygen atom, the nitrogen atom, the Lynn atom, or the halogen atom permuted or the aliphatic hydrocarbon radical, the aromatic hydrocarbon radical, or the alicycle group hydrocarbon group is shown. Or PF6-, SbF5-, trifluoromethane sulfonate, p-toluene sulfonate, etc. are mentioned.

[0134] Moreover, the catalyst for olefin polymerization used by this invention At least one sort of compounds chosen from the above-mentioned transition-metals compound (A), and an organometallic compound (B-1), an organic aluminum oxy compound (B-2) and an ionization ionicity compound (B-3) (B) (it may be called "a component (B)" below) The following support (C) and/or an organic compound (D) which is mentioned later can be included further if needed.

[0135] (C) (C) support used if needed by support this invention is an inorganic or organic compound, and is a solid-state of the shape of granularity or a particle.

[0136] Among these, as an inorganic compound, a porosity oxide, an inorganic halogenide, clay, a clay mineral, or an ion-exchange nature stratified compound is desirable. As a porosity oxide, specifically SiO2, aluminum 2O3, MgO, ZrO, TiO2, B-2s O3, CaO, ZnO, BaO, and ThO2, etc. use the composite or mixture containing these. For example, nature or permutite, SiO2-MgO, SiO2-aluminum 2O3, SiO2-TiO2, SiO2-V2O5, SiO2-Cr 2O3, SiO2-TiO2-MgO, etc. can be used. What uses SiO2 and/or aluminum 2O3 as a principal component is [among these] desirable.

[0137] In addition, the above-mentioned inorganic oxide may contain carbonates, such as little Na2CO3, K2CO3, CaCO3 and MgCO3, Na2SO4, aluminum2 (SO4) 3, BaSO4, KNO3 and Mg (NO3)2, aluminum (NO3) 3, Na2O, K2O, and Li2O, the sulfate, the nitrate, and the oxide component.

[0138] 10-300 micrometers of particle size are 20-200 micrometers preferably, and, as for the support for which such a porosity oxide is used by preference although the description changes with a class and processes, it is desirable to be in the range of 100-700m2/g preferably, and for specific surface area to be in 50-1000m2/g and the range whose pore volume is 0.3-3.0cm3/g. 100-1000 degrees C of such support are preferably calcinated and used at 150-700 degrees C if needed.

[0139] As an inorganic halogenide, MgCl2, MgBr2, MnCl2, and MnBr2 grade are used. An inorganic halogenide may be used as it is, and after a ball mill and a vibration mill grind, it may be used. Moreover, after dissolving a mineral salt ghost in solvents, such as alcohol, what deposited these in the shape of a particle by the deposit agent can also be used.

[0140] Clay is usually constituted considering a clay mineral as a principal component. Moreover, the field constituted by ionic bond etc. is the compound which has the crystal structure piled up in parallel by the weak coupling force mutually, and an ion-exchange nature stratified compound has the exchangeable ion to contain. Most clay minerals are ion-exchange nature stratified compounds. Moreover, as these clay, a clay mineral, and an ion-exchange nature stratified compound, not only a natural thing but an artificial compost can also be used.

[0141] Moreover, the ionic crystal nature compound which has the crystal structure of the shape of a layer, such as clay, a clay mineral and a roppo minute packing mold, an antimony type, CdCl₂ mold, and CdI₂ mold, can be illustrated as clay, a clay mineral, or an ion-exchange nature stratified compound.

[0142] As such clay and a clay mineral, a kaolin, a bentonite, kibushi clay, Gairome clay, an allophane, a HISHINGERU stone, pyrophyllite, a micaceous group, A montmorillonite group, a vermiculite, a chlorite group, a palygorskite, A kaolinite, nacrite, dickite, halloysite, etc. are mentioned. As an ion-exchange nature stratified compound Alpha-Zr (KPO₄)₂ and [alpha-Zr(HAsO₄)₂andH₂O, alpha-Zr (HPO₄)₂, and] 3H₂O. The crystalline acid salt of polyvalent metal, such as gamma-Ti (NH₄PO₄)₂ and alpha-Ti (HAsO₄)₂ and alpha-Ti (HPO₄)₂ and H₂O, alpha-Sn (HPO₄)₂ and H₂O, gamma-Zr (HPO₄)₂, gamma-Ti (HPO₄)₂, and H₂O, etc. is mentioned.

[0143] A thing 0.1cc [/g] or more has desirable pore volume with a radius of 20A or more measured with the method of mercury penetration, and such clay, a clay mineral, or an ion-exchange nature stratified compound has especially a 0.3-5cc [/g] desirable thing. Here, pore volume is measured by the method of mercury penetration which used the mercury porosimeter about the range of 20 to 3x10⁴A of pore radii.

[0144] When what has pore volume with a radius of 20A or more smaller than 0.1 cc/g is used as support, there is an inclination for high polymerization activity to be hard to be acquired. To clay and a clay mineral, it is also desirable to perform a chemical treatment. All can use the surface treatment which removes the impurity adhering to a front face as a chemical treatment, the processing which affects the clayey crystal structure. Specifically, acid treatment, alkali treatment, salts processing, organic substance processing, etc. are mentioned as a chemical treatment. Acid treatment removes a surface impurity, and also increases surface area by carrying out elution of the cations in the crystal structure, such as aluminum, Fe, and Mg. In alkali treatment, the clayey crystal structure is destroyed and change of clayey structure is brought about. Moreover, in salts processing and organic substance processing, ion complex, a molecular complex, an organic derivative, etc. can be formed, and surface area and the distance between layers can be changed.

[0145] an ion-exchange nature stratified compound — ion-exchange nature — using — the exchangeable ion between layers — another big ** — you may be a stratified compound in the condition that between layers was expanded, by exchanging for high ion. such ** — high ion is bearing the role supporting the layer structure like a stanchion, and is usually called a pillar. Moreover, it is called intercalation to introduce another matter between the layers of a stratified compound in this way. As a guest compound which carries out an intercalation TiCl — four — ZrCl — four — etc. — a cation — a sex — an inorganic compound — Ti — (— OR —) — four — Zr — (— OR —) — four — PO — (— OR —) — three — B — (— OR —) — three — etc. — a metal — an alkoxide (R is a hydrocarbon group etc.) — [— aluminum — 13 — O — four — (— OH —) — 24 —] — seven — + — [— Zr — four — (— OH —) — 14 —] — two — + — [— Fe 3O(OCOCH₃)₆ —] — + etc. — the metal hydroxide ion etc. is mentioned. These compounds are independent, or are combined two or more sorts and used. moreover — these — a compound — an intercalation — carrying out — the time — Si — (— OR —) — four — aluminum — (— OR —) — three — germanium — (— OR —) — four — etc. — a metal — an alkoxide (R is a hydrocarbon group etc.) — etc. — hydrolyzing — having obtained — a polymerization — an object — SiO — two — etc. — colloid — an inorganic compound — etc. — living together — it can also make . Moreover, as a pillar, after carrying out the intercalation of the above-mentioned metal hydroxide ion between layers, the oxide generated by carrying out heating dehydration is mentioned.

[0146] Clay, a clay mineral, and an ion-exchange nature stratified compound may be used, after using as it is and processing a ball mill, sieving, etc. Moreover, addition adsorption of the water is newly carried out, or you may use, after carrying out heating dehydration processing. Furthermore, it may use independently or you may use combining two or more sorts.

[0147] A desirable thing is clay or a clay mineral among these, and especially desirable things are a montmorillonite, a vermiculite, a PEKUTO light, a TENIO light, and synthetic mica.

[0148] The granularity which is in the range whose particle size is 10-300 micrometers as an organic compound, or a particle-like solid-state is mentioned. Specifically, carbon atomic numbers, such as ethylene, a propylene, 1-butene, and 4-methyl-1-pentene, can illustrate the polymers generated considering the polymer generated considering the alpha olefin of 2-14 as a principal component (**), or a vinyl cyclohexane, and styrene as a principal component (**), and those conversion objects.

[0149] (D) In organic compound component this invention, if needed, (D) organic compound component is used in order to raise the physical properties of the polymerization engine performance and a generation polymer. As such an organic compound, alcohols, phenols, a carboxylic acid, phosphorus compounds, a sulfonate, etc. are mentioned, for example.

[0150] As alcohols and phenols, what is expressed with R14-OH is usually used, and, as for R14, the hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1-50 or the halogenated hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 1-50 is shown here.

[0151] As for the thing of halogenated hydrocarbon, as alcohols, R14 is desirable. Moreover, it is used as phenols by that by which at least alpha of a hydroxyl group and alpha' were permuted with the hydrocarbon of carbon numbers 1-20, being fond.

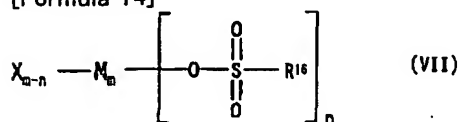
[0152] As a carboxylic acid, what is expressed with R15-COOH is usually used. R15 shows the hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1-50, or the halogenated hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 1-50, and its halogenated hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 1-50 is especially desirable.

[0153] As a phosphorus compound, the phosphate which has the phosphoric acid which has P-O-H association, P-

OR, and P=O association, and the phosphine oxide compound are used preferably. As a sulfonate, what is expressed with the following general formula (VII) (** 14) is used.

[0154]

[Formula 14]



[0155] M is the element of the 1-14th groups of a periodic table among a formula. R₁₆ is the hydrocarbon group of a hydrogen atom and the carbon atomic numbers 1-20, or the halogenated hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 1-20.

[0156] A hydrogen atom, a halogen atom, and a carbon atomic number are [the hydrocarbon group of 1-20 and the carbon atomic number of X] the halogenated hydrocarbon radicals of 1-20. m is the integer of 1-7 and n is 1<=n<=7.

[0157] An example of the preparation process of the catalyst for olefin polymerization used for drawing 1 by this invention is shown. In the case of a polymerization, although the usage of each component and addition sequence are chosen as arbitration, they can illustrate the following approaches.

- (1) How to add a transition-metals compound (A) to curing units independently.
- (2) How to add a transition-metals compound (A) and a component (B) to curing units in order of arbitration.
- (3) How to add the catalyst component which supported the transition-metals compound (A) to support (C), and a component (B) to curing units in order of arbitration.
- (4) The catalyst component which supported the component (B) to support (C), the approach of adding a transition-metals compound (A) to curing units in order of arbitration.
- (5) How to add the catalyst component which supported the transition-metals compound (A) and the component (B) to support (C) to curing units.

[0158] The above (2) Beforehand in contact with at least two or more of each catalyst components in the all directions method of - (5). In the all directions method of the above (4) and (5) the component (B) is supported, the component (B) which is not supported if needed may be added in order of arbitration. In this case, even if a component (B) is the same, they may differ.

[0159] Moreover, the catalyst component may be further supported on the solid-state catalyst component to which precuring of the olefin may be carried out and precuring of the solid-state catalyst component with which the transition-metals compound (A) and the component (B) were supported by the solid-state catalyst component with which the transition-metals compound (A) was supported by the above-mentioned component (C), and the component (C) was carried out.

[0160] By the manufacture approach of the block copolymer concerning this invention, under existence of the above catalysts for olefin polymerization, an olefin system polymer block (a) is manufactured for the olefin of the carbon atomic numbers 2-20 a polymerization or by copolymerizing, the posterior pole nature machine content monomer is contacted, and a polar-group content polymer block (b) is manufactured. The above-mentioned thing is mentioned as the olefin and polar-group content monomer of the carbon atomic numbers 2-20.

[0161] In this invention, a polymerization can be carried out also in any of liquid phase polymerization methods, such as a dissolution polymerization and a suspension polymerization, or a vapor-phase-polymerization method. As an inert hydrocarbon medium used in a liquid phase polymerization method, halogenated hydrocarbon or such mixture, such as aromatic hydrocarbon; ethylene chloride, such as alicycle group hydrocarbon; benzene, such as aliphatic hydrocarbon; cyclopentanes, such as a propane, butane, a pentane, a hexane, a heptane, an octane, Deccan, a dodecane, and kerosene, a cyclohexane, and methylcyclopentane, toluene, and a xylene, chlorobenzene, and dichloromethane, etc. can be mentioned, and, specifically, the olefin itself can also be used as a solvent.

[0162] When manufacturing a block copolymer using the above catalysts for olefin polymerization, 10-12 to ten - two mols (A) of transition-metals compounds are usually used per reaction volume of 1l. in an amount which becomes 10-10 to ten - three mols preferably.

[0163] When a component (B-1) is used, the mole ratio [(B-1) / M] of a component (B-1) and the transition-metals atom (M) in a transition-metals compound (A) is usually used in 0.01-100,000, and an amount that is preferably set to 0.05-50,000. When a component (B-2) is used, the mole ratio [(B-2) / M] of the aluminum atom in a component (B-2) and the transition-metals atom (M) in a transition-metals compound (A) is usually used in 10-500,000, and an amount that is preferably set to 20-100,000. When a component (B-3) is used, the mole ratio [(B-3) / M] of a component (B-3) and the transition-metals atom (M) in a transition-metals compound (A) is usually used in 1-10, and an amount that is preferably set to 1-5.

[0164] When a component (D) is used and a component (B) is a component (B-1) When mole ratios [(D) / (B-1)] are usually 0.01-10, and the amount that is preferably set to 0.1-5 and a component (B) is a component (B-2) Mole ratios [(D) / (B-2)] are usually 0.001-2, and the amount that is preferably set to 0.005-1, and when a component (B) is a component (B-3), a mole ratio [(D) / (B-3)] is usually used in 0.01-10, and an amount that is preferably set to 0.1-5.

[0165] Moreover, the range of -40+200 degrees C of polymerization temperature of the block copolymer using such a catalyst for olefin polymerization is usually 0+100 degrees C preferably. the polymerization preasure force

— usually — ordinary pressure — preferably, from ordinary pressure, it is under the condition of the range of 50 kg/cm², and 100kg/cm² of polymerization reactions can be performed also in which approach of a batch process, half-continuous system, and continuous system. It is also possible to divide a polymerization into two or more steps where reaction conditions differ, and to perform it furthermore.

[0166] The molecular weight of the block copolymer obtained can be adjusted by controlling a ratio (a catalyst/monomer) and polymerization time amount. It is the block copolymer which consists of an olefin system polymer block (a) and a polar-group content polymer block (b) which were mentioned above, for example by the manufacture approach of this invention. The 500 more than number average molecular weight of (a) is in the range of 1,000–5,000,000 preferably, and the block copolymer whose Mw/Mn is 1.3 or less preferably 1.5 or less is obtained.

[0167] moreover, other voice of this invention — by the manufacture approach of the olefin system polymer block (a) which starts like, the olefin system block-polymer part which performs the count process (3) of arbitration the following process (1) and a process (2), and if needed, and consists of two or more polymer blocks is manufactured.

[0168] At a process (1), under existence of the above-mentioned catalyst for olefin polymerization, the polymerization of at least one sort of olefins chosen from the olefin of the carbon atomic numbers 2–20 is carried out, and a semi block (i) is manufactured.

[0169] the same thing as the above is mentioned as an olefin of the carbon atomic numbers 2–20, and these are independent one sort — or two or more sorts can be combined and it can use. Moreover, the same thing as the above is mentioned as a semi block (i).

[0170] In a process (1), the range of –40→+200 degrees C of polymerization temperature is usually 0→+150 degrees C preferably. the polymerization preassure force — usually — ordinary pressure – 100 kg/cm² — it is under the condition of ordinary pressure – 50 kg/cm² preferably.

[0171] At a process (2), the polymerization of at least one sort of olefins chosen as the bottom of existence of the semi block (i) manufactured at the above-mentioned process (1) from the olefin of the carbon atomic numbers 2–20 is carried out, and a different semi block (ii) from the above-mentioned polymer block (i) is manufactured.

[0172] the same thing as the above is mentioned as an olefin of the carbon atomic numbers 2–20, and these are independent one sort — or two or more sorts can be combined and it can use. Moreover, the same thing as the above is mentioned as a semi block (ii).

[0173] In a process (2), the range of –40→+200 degrees C of polymerization temperature is usually 0→+150 degrees C preferably. the polymerization preassure force — usually — ordinary pressure – 100 kg/cm² — it is under the condition of ordinary pressure – 50 kg/cm² preferably.

[0174] The polymerization of at least one sort of olefins chosen as the bottom of existence of a block polymer including the semi block (i) acquired at the process (3) above-mentioned process and a semi block (ii) from the olefin of the carbon atomic numbers 2–20 is carried out, and a different semi block (iii) from the semi block manufactured at the process of the preceding paragraph is manufactured.

[0175] the same thing as the above is mentioned as an olefin of the carbon atomic numbers 2–20, and these are independent one sort — or two or more sorts can be combined and it can use. Moreover, the same thing as the above is mentioned as a semi block (iii).

[0176] In a process (3), the range of –40→+200 degrees C of polymerization temperature is usually 0→+150 degrees C preferably. the polymerization preassure force — usually — ordinary pressure – 100 kg/cm² — it is under the condition of ordinary pressure – 50 kg/cm² preferably.

[0177] This process (3) can change the class, combination, or polymerization conditions of an olefin, and can perform them the number of arbitration. It is the block copolymer which consists of an olefin system polymer block (a) and a polar-group content polymer block (b) which were mentioned above, for example by the manufacture approach of this invention. The semi block with which a block (a) is acquired from at least one sort of olefins chosen from the olefin of (i) carbon atomic numbers 2–20, (ii) It is obtained from at least one sort of olefins chosen from the olefin of the carbon atomic numbers 2–20, and the block copolymer characterized by including a different semi block from the above-mentioned semi-block (i) is obtained.

[0178] The manufacture approach of the block copolymer concerning this invention contacts the olefin system polymer block (a) and polar-group content monomer which were obtained as mentioned above, and manufactures the block copolymer which consists of an olefin system polymer block (a) and a polar-group content polymer block (b) which were mentioned above.

[0179] After manufacturing a polyolefine polymer block (a) by the above-mentioned approach, specifically, the method of making compounds, such as a methyl acrylate (meta), a caprolactone, a methyl vinyl ketone or acrylonitrile, and vinylpyridine, react, and manufacturing a polar-group content polymer block (b) is mentioned.

[0180] the temperature at the time of contacting an olefin system polymer block (a) and a polar-group content monomer –78→+300 degrees C — desirable –78→+200 degrees C — it is — a pressure — ordinary pressure – 100 kg/cm² — it is under the condition of ordinary pressure – 50 kg/cm² preferably. Moreover, the range of contact time is 10 minutes – 24 hours preferably for 1 minute to 100 hours.

[0181] The contact to an olefin system polymer block (a) and a polar-group content monomer As a solvent which can carry out in a solvent or under a non-solvent, and is used A propane, butane, a pentane, a hexane, a heptane, an octane, Deccan, Aliphatic hydrocarbon, such as a dodecane and kerosene; A cyclopentane, a cyclohexane, Alicycle group hydrocarbons, such as methylcyclopentane; Benzene, toluene, Aromatic hydrocarbon, such as a xylene; oxygenated compounds or such mixture, such as halogenated hydrocarbon, such as ethylene chloride,

chlorobenzene, and dichloromethane, diethylether, and a tetrahydrofuran, etc. are mentioned.

[0182] other voice of this invention — after the block copolymer which consists of the olefin system polymer block (a) and the polar-group content polymer block (b) which start like manufactures the above olefin system polymer blocks (a), it can introduce the functional group which can start anionic polymerization which is mentioned later, cationic polymerization, a radical polymerization, and ring opening polymerization, and can manufacture it also by the approach to which a polar-group content monomer is made to react further on condition that the above-mentioned.

[0183] As those functional groups, an aromatic hydrocarbon radical, a halogen atom, an oxygen content radical, a nitrogen content radical, a sulfur content radical, the Lynn content radical, a metal atom content radical, etc. are desirable. Specifically as an aromatic hydrocarbon radical, phenyl, naphthyl, tolyl, biphenyl, anthryl, etc. are mentioned.

[0184] A fluorine, chlorine, a bromine, and iodine are mentioned as a halogen atom. An oxygen content radical is a radical which contains 1-5 oxygen atoms in a radical, and heterocyclic compound residue which is mentioned later is not contained. Moreover, the radical which these atoms and oxygen atoms couple directly is not contained in an oxygen content radical, including a nitrogen atom, a sulfur atom, the Lynn atom, or a halogen atom. Specifically, aryl alkoxy group; acetoxy radical; carbonyl group; carboxyl group; ester group; acetyl groups, such as aryloxy radical; phenyl methoxies, such as alkoxy group; phenoxies, such as hydroxy group; methoxy and ethoxy ** propoxy and butoxy one, methylphenoxy, dimethyl phenoxy, and naphthoxy one, and phenylethoxy, etc. are mentioned as an oxygen content radical. When an oxygen content radical contains a carbon atom, it is desirable 1-30, and for a carbon atomic number to be in the range of 1-20 preferably.

[0185] A nitrogen content radical is a radical which contains 1-5 nitrogen atoms in a radical, and heterocyclic compound residue which is mentioned later is not contained. Specifically, arylamino radicals, such as alkylamino radical; phenylamino, such as amino-group; methylamino, dimethylamino, ethylamino, propylamino, butylamino, and cyclohexylamino, tolylamino, and naphthyl amino, etc. are mentioned as a nitrogen content radical.

[0186] A sulfur content radical is a radical which contains 1-5 sulfur atoms in a radical, and heterocyclic compound residue which is mentioned later is not contained. As a sulfur content radical, specifically Methyl sulfonate, trifluoromethane sulfonate, Phenyl sulfonate, benzyl sulfonate, p-toluene sulfonate, Trimethyl benzene sulfonate, TORIISO butylbenzene sulfonate, Sulfonate radicals, such as p-chlorobenzene sulfonate and pentafluoro benzene sulfonate; Methyl sulfinatate, Sulfinatate group; alkylthio groups, such as phenyl sulfinatate, benzyl SURUFINETO, p-toluenesulfonate, trimethyl benzene sulfinatate, and pentafluoro benzene sulfinatate; an aryl thio radical etc. is mentioned. When a sulfur content radical contains a carbon atom, it is desirable 1-30, and for a carbon atomic number to be in the range of 1-20 preferably.

[0187] The Lynn content radical is a radical which contains 1-5 Lynn atoms in a radical, and, specifically, phosphite radical (phosphide radical); phosphonic acid radical; phosphinic acid radicals, such as thoria reel phosphine radical; methyl phosphite, such as trialkylphosphine radical; triphenyl phosphine, such as a trimethyl phosphine, tributyl phosphine, and tri-cyclohexyl phosphine, and a tritolyl phosphine, ethylphosphite, and phenyl phosphite, etc. are mentioned.

[0188] As a metal atom content radical, metal atoms, such as a radical containing atoms, such as silicon, aluminum, boron, zinc, and magnesium, and a lithium, are mentioned, and a silicon content radical, an aluminum content radical, a boron content radical, a zinc content radical, a magnesium content radical, a lithium atom, etc. are specifically mentioned.

[0189] A silicon content radical is a radical which contains 1-5 silicon atoms in a radical. specifically, hydrocarbon permutation siloxy radicals [such as silicon permutation aryl group; trimethylsiloxy], such as silicon permutation alkyl group; trimethylsilyl phenyls [such as alkylation silyl ether group; trimethylsilylmethyl], such as the hydrocarbon permutation silyl radical; trimethylsilyl ether, such as phenyl silyl, diphenyl silyl, trimethylsilyl, triethyl silyl, TORIPURO pill silyl, tricyclohexyl silyl, triphenyl silyl, tritolyl silyl, trinaphthyl silyl, and methyl diphenyl silyl, etc. are mentioned as a silicon content radical. As a hydrocarbon permutation silyl radical, trialkylsilyl groups, such as trimethylsilyl, triethyl silyl, TORIPURO pill silyl, and tricyclohexyl silyl, are desirable.

[0190] An aluminum content radical is a radical which contains 1-5 aluminum atoms in a radical. Specifically, two AIR(s) (R shows an aryl group, a halogen atom, etc. which may have hydrogen, the alkyl group, and the substituent.) are mentioned as an aluminum content radical.

[0191] A boron content radical is a radical which contains 1-5 boron atoms in a radical. Specifically, two BR (R shows an aryl group, a halogen atom, etc. which may have hydrogen, the alkyl group, and the substituent.) is mentioned as a boron content radical.

[0192] A zinc content radical is a radical which contains 1-3 zinc atoms in a radical. Specifically, a ZnR radical (R shows an aryl group, a halogen atom, etc. which may have hydrogen, the alkyl group, and the substituent.) is mentioned as a zinc content radical.

[0193] A magnesium content radical is a radical which contains 1-3 magnesium atoms in a radical. Specifically, a MgR radical (R shows an aryl group, a halogen atom, etc. which may have hydrogen, the alkyl group, and the substituent.) is mentioned as a magnesium content radical.

[0194] As an olefin system polymer block (a) which has the functional group in which such polymerization initiation is possible, specifically polyethylene, HDPE, and LLDPE (this case — HDPE — as a comonomer component — the olefin compound of carbon numbers 3-8 — desirable — a propylene —) 1-butene or 1-hexene — 0.01-2.99-mol% — the ethylene system copolymer to contain — LLDPE puts the ethylene system copolymer which does 3-10 mol% content of the above-mentioned comonomer component. Polypropylene, polybutene and 1-pentene, 1-hexene, 1-

octene, Homopolymers, such as 1-decene, the copolymer of ethylene and a propylene, or a copolymer with the olefin compound of carbon numbers 4-20, Specifically Ethylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene etc.; A butadiene, an isoprene, 1, 4-pentadiene, Aromatic series vinyl compounds, such as diene compounds, such as 1, 5-hexadiene, 1, and 7-OKUTA diene, and styrene; Tetracyclo dodecen, A copolymer with annular olefin compounds, such as norbornene and methyl norbornene, etc. is mentioned preferably (when a comonomer is the olefin compound of carbon numbers 3-8, when other, it is more than 0.01 mol% more than content 10 mol%). Or the copolymer of a propylene and the olefin compound of the above-mentioned carbon numbers 4-20 is mentioned preferably. A kind or two sorts or more are sufficient as the comonomer used in these cases.

[0195] In these, polyethylene, HDPE, LLDPE, polypropylene, Polybutene, ethylene/propylene copolymer, ethylene / butene copolymer, Ethylene / hexene copolymer is desirable. HDPE, LLDPE, polypropylene, Polybutene, ethylene/propylene copolymer, ethylene / butene copolymer, At the ends, such as ethylene / hexene copolymer, a halogen atom, a phenyl group, A hydroxy group, an alkoxy group, a carbonyl group, a carboxyl group, an ester group, The polymer which has an acetyl group, an alkylamino radical, a trialkylsilyl group, a trimethylsiloxy radical, a dialkyl aluminum radical, a dialkyl boron radical, a dialkylzinc radical, a lithium, etc. is also mentioned.

[0196] As an approach that it is desirable in these, after manufacturing an olefin system polymer block (a), alkyl ARUNIMIUMU, dialkylzinc, and an alkyl boron compound are added, and after changing a polymer chain end, a caprolactone and the approach to which add MMA and it is made to react are mentioned. Furthermore, after adding the above-mentioned alkyl metal reagent, oxygen and a hydrogen peroxide are introduced in a system, and after changing a polymer end, the approach to which add a caprolactone, ethyleneoxide, propylene oxide, and a methacrylic-acid derivative, and they are made to react is mentioned.

[0197] Moreover, styrene, a styrene derivative, or an acrylic acid after manufacturing an olefin system polymer block (a), After making an acrylic-acid derivative react and making halogenated compounds, such as chlorine and a bromine, react further An organometallic compound, For example, CuCl 2 CuBr (2 and 2'-bipyridine) 2 RuCl₂ (2 and 2'-bipyridine) (PPh₃) three — RuH — two (PPh₃) — four — NiBr — two (PPh₃) — two — nickel (PPh₃) — four — nickel — (— CO —) — two (PPh₃) — two — FeCl — two (PPh₃) — two — RhCl (PPh₃) — three — Pd (PPh₃) — four — CpFeI — (— CO —) — two — etc. — the inside of a system — adding — The approach to which a polar-group content monomer is made to react is also mentioned.

[0198] In the reaction which introduces a functional group, the range of -78→+200 degrees C of reaction temperature is usually -40→+150 degrees C preferably. reaction pressure — usually — ordinary pressure — 100 kg/cm² — it is under the condition of ordinary pressure — 50 kg/cm² preferably.

[0199] According to the manufacturing method of this invention, molecular weight is high, the narrow olefin system polymer block (a) of a molecular weight distribution and a polar-group content monomer can be contacted, and the block copolymer which consists of an olefin system copolymer block (a) and a polar-group content polymer block (b) can be obtained.

[0200]

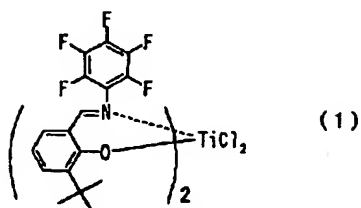
[Example] Hereafter, although this invention is explained still more concretely based on an example, this invention is not limited to these examples.

[0201] In addition, using GPC (gel permeation chromatography), weight average molecular weight, number average molecular weight, and Mw/Mn (Mw: weight average molecular weight, Mn: number average molecular weight) are measured in dichlorobenzene solvents, and were measured at 140 degrees C.

[0202] (Example 1) Toluene 250ml was put into the glass autoclave of 500ml of content volume which fully carried out the nitrogen purge, the liquid phase and a gaseous phase were once saturated with ethylene, and, subsequently the nitrogen purge only of the gaseous phase was carried out. 0.02mmol(s) were added for the titanium compound successedly expressed with the following type (1) and (** 15) 2.5 mmols by aluminum atom conversion in methyl aluminoxane, and the polymerization was started. After making it react for 5 minutes at 25 degrees C, a part of solution was sampled, a small amount of methanol was added to the sampled solution, and the reaction was suspended. After adding the hydrochloric acid and the methanol and depositing a polymer, the polymer was filtered, with the methanol, after washing, reduced pressure drying was carried out and a small amount of polyethylene (PE) was obtained. The number average molecular weight (Mn) of obtained PE was 5.40x10⁴, and molecular weight distribution (Mw/Mn) were 1.09. To the sampled remaining solutions, 6ml of methyl acrylates was added further, and it stirred in them for 4 hours. The polymer was filtered and the methanol washed, after having added a small amount of methanol, having suspended the reaction, adding a hydrochloric acid and a lot of methanols and depositing a polymer. After having added tetrahydrofuran 30ml, heating at 60 degrees C and stirring for 2 hours, it cooled radiationally to the room temperature and the sludge was filtered. This actuation was performed twice [further], reduced pressure drying of the sludge was carried out, and 0.98g of end qualification polyethylene was obtained. The number average molecular weight (Mn) of the chosen polymer was 5.45x10⁴, and molecular weight distribution (Mw/Mn) were 1.16. The peak of the C=O joint origin was checked by 1740cm⁻¹ in IR. The polar monomer content by ¹H-NMR measurement was 0.2-mol%. In addition, a polar monomer content is defined by the (number of the mols of the polar monomer contained in a polymer chain) / (mol of all the monomers contained in a polymer chain number) x100(%).

[0203]

[Formula 15]



[0204] (Example 2) Toluene 250ml was put into the glass autoclave of 500ml of content volume which fully carried out the nitrogen purge, the liquid phase and a gaseous phase were once saturated with ethylene, and, subsequently the nitrogen purge only of the gaseous phase was carried out. 0.02mmol(s) were added for the titanium compound succeeding expressed with the above-mentioned formula (1) 2.5 mmols by aluminum atom conversion in methyl aluminoxane, and the polymerization was started. After making it react for 5 minutes at 25 degrees C, a part of solution was sampled, a small amount of methanol was added to the sampled solution, and the reaction was suspended. After adding the hydrochloric acid and the methanol and depositing a polymer, the polymer was filtered, with the methanol, after washing, reduced pressure drying was carried out and a small amount of polyethylene (PE) was obtained. The number average molecular weight (Mn) of obtained PE was 4.81×10^4 , and molecular weight distribution (Mw/Mn) were 1.09. To the sampled remaining solutions, epsilon-caprolactone 5ml was added further, and it stirred in them for 4 hours. The polymer was filtered and the methanol washed, after having added a small amount of methanol, having suspended the reaction, adding a hydrochloric acid and a lot of methanols and depositing a polymer. After having added tetrahydrofuran 30ml, heating at 60 degrees C and stirring for 2 hours, it cooled radiationally to the room temperature and the sludge was filtered. This actuation was performed twice [further], reduced pressure drying of the sludge was carried out, and 0.89g of end qualification polyethylene was obtained. The number average molecular weight (Mn) of the obtained polymer was 4.84×10^4 , and molecular weight distribution (Mw/Mn) were 1.13. The peak of the C=O joint origin was checked by 1740cm^{-1} in IR. The polar polymer content by $^1\text{H-NMR}$ measurement was 0.2-mol%.

[0205] (Example 3) Toluene 250ml was put into the glass autoclave of 500ml of content volume which fully carried out the nitrogen purge, the liquid phase and a gaseous phase were once saturated with ethylene, and, subsequently the nitrogen purge only of the gaseous phase was carried out. 0.02mmol(s) were added for the titanium compound succeeding expressed with the above-mentioned formula (1) 2.5 mmols by aluminum atom conversion in methyl aluminoxane, and the polymerization was started. After making it react for 5 minutes at 25 degrees C, a part of solution was sampled, a small amount of methanol was added to the sampled solution, and the reaction was suspended. After adding the hydrochloric acid and the methanol and depositing a polymer, the polymer was filtered, with the methanol, after washing, reduced pressure drying was carried out and a small amount of polyethylene (PE) was obtained. The number average molecular weight (Mn) of obtained PE was 4.94×10^4 , and molecular weight distribution (Mw/Mn) were 1.14. To the sampled remaining solutions, diethylzinc was added further 1.6 mmols, and it stirred for 15 minutes at 50 degrees C in them. To the room temperature, air (35 l/h) was blown for 15 minutes after cooling, epsilon-caprolactone 5ml was added continuously, and it stirred for 4 hours. The polymer was filtered and the methanol washed, after having added a small amount of methanol, having suspended the reaction, adding a hydrochloric acid and a lot of methanols and depositing a polymer. After having added tetrahydrofuran 30ml, heating at 60 degrees C and stirring for 2 hours, it cooled radiationally to the room temperature and the sludge was filtered. This actuation was performed twice [further], reduced pressure drying of the sludge was carried out, and 0.93g of end qualification polyethylene was obtained. The number average molecular weight (Mn) of the obtained polymer was 4.99×10^4 , and molecular weight distribution (Mw/Mn) were 1.12. The peak of the C=O joint origin was checked by 1740cm^{-1} in IR. The polar polymer content by $^1\text{H-NMR}$ measurement was 0.3-mol%.

[0206]

[Effect of the Invention] According to the manufacturing method of the block copolymer which consists of an olefin system copolymer block (a) of this invention, and a polar-group content polymer block (b), molecular weight is high and the block copolymer which consists of a narrow olefin system copolymer block (a) of a molecular weight distribution and a polar-group content polymer block (b) can be manufactured efficiently. The block copolymer concerning this invention shows various useful physical properties.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-40953

(P 2 0 0 3 - 4 0 9 5 3 A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003. 2. 13)

(51) Int. Cl.

C08F297/06

4/642

識別記号

F I

C08F297/06

4/642

テマコード

(参考)

4J026

4J028

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全23頁)

(21) 出願番号 特願2001-224264 (P 2001-224264)

(22) 出願日 平成13年7月25日 (2001. 7. 25)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 毛利 淳一

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72) 発明者 三谷 誠

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72) 発明者 石井 聖一

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

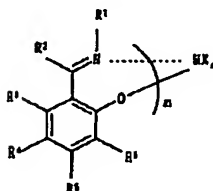
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロック共重合体およびその製造方法

(57) 【要約】

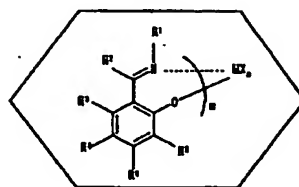
【課題】 新規なオレフィン系ブロック共重合体、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 オレフィン重合用触媒は、下記式で表される遷移金属化合物 (A)、または下記化学式で表される遷移金属化合物 (A) と、(B) 有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物、遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる。この触媒を用いてオレフィン重合を行ない、続けて極性モノマーを反応させることにより、該ブロック共重合体を得る。



M: 周期表第4～5族から選ばれる遷移金属原子
R¹: 1個以上のハロゲン原子を有する炭化水素基
R²～R⁵: 炭化水素基、水素原子、炭化水素置換シリル基、
酸素含有基、硫黄含有基またはイオウ含有基
R⁶: 炭化水素基または炭化水素置換シリル基
n: 1または2
R: Mの配位を助する基
X: ハロゲン原子、炭化水素基など

(A) 遷移金属成分



M: 周期表第4～5族から選ばれる遷移金属原子
R¹: 1個以上のハロゲン原子を有する炭化水素基
R²～R⁵: 炭化水素基、水素原子、炭化水素置換シリル基、
酸素含有基、硫黄含有基またはイオウ含有基
R⁶: 炭化水素基または炭化水素置換シリル基
n: 1または2
R: Mの配位を助する基
X: ハロゲン原子、炭化水素基など

(B) 有機金属成分

有機金属成分

有機アルミニウムオキシ化合物

遷移金属化合物と反応して
イオン対を形成する化合物

オレフィン

【特許請求の範囲】

【請求項1】オレフィン系重合体ブロック(a)と極性基含有ポリマーブロック(b)からなるブロック共重合体であり、ブロック(a)が炭素原子数2~20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンの重合体、ブロック(b)は主鎖および/または側鎖に少なくとも一つ以上の極性基を含有する重合体であって、(a)の数平均分子量(Mn)が500以上、Mw/Mn(Mw:重量平均分子量、Mn:数平均分子量)が1.5以下であることを特徴とするブロック共重合体。

【請求項2】オレフィン系重合体ブロック(a)が、ポリエチレン、HDPE、LLDPE、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレンと炭素原子数3~20のオレフィン、ジエン、環状オレフィンから選ばれる少なくとも1つ以上のオレフィンの共重合体、およびプロピレンと炭素原子数4~20のオレフィン、ジエン、環状オレフィンから選ばれる少なくとも1つ以上のオレフィンの共重合体、から成る群から選ばれることを特徴とする請求項1に記載のブロック共重合体。

【請求項3】オレフィン系重合体ブロック(a)がエチレンの重合体であり、数平均分子量(Mn)が50,000以上であることを特徴とする請求項1に記載のブロック共重合体。

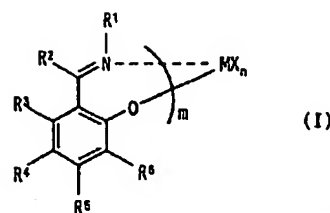
【請求項4】オレフィン系重合体ブロック(a)がプロピレンまたはブテンの重合体であり、数平均分子量(Mn)が500以上で¹³C-NMRにより測定したラセミダイアド(r)が0.85以上であることを特徴とする請求項1に記載のブロック共重合体。

【請求項5】オレフィン系重合体ブロック(a)が(i)炭素原子数2~20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから得られるセミブロックと、(ii)炭素原子数2~20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから得られ、上記セミブロック(i)とは異なるセミブロックとを含むブロックポリマーであることを特徴とする請求項1に記載のブロック共重合体。

【請求項6】オレフィン系重合体ブロック(a)がエチレンから得られる重合体ブロックを少なくとも一種含有することを特徴とする請求項1に記載のブロック共重合体。

【請求項7】下記一般式(I)(化1)で表される遷移金属化合物(A)を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素原子数2~20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィン重合体ブロック(a)を製造し、次いで極性基含有モノマーとを接触させてオレフィン系重合体ブロック(a)と極性基含有ポリマーブロック(b)からなるブロック共重合体を製造することを特徴とするブロック共重合体の製造方法。

【化1】



(式中、Mは、周期表第4~5族から選ばれる遷移金属原子を示し、mは、1または2を示し、R¹は、1個以上のハロゲン原子を有する炭化水素基を示し、R²~R⁵

は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭化水素基、水素原子、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基またはイオウ含有基を示し、R⁶は、炭化水素基または炭化水素置換シリル基を示し、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、Xで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよく、またnが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよい。)

【請求項8】請求項7の一般式(I)(化1)で表される遷移金属化合物(A)において、R¹が、炭素原子数1~30のフッ素含有炭化水素基であることを特徴とするブロック共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィン系重合体と極性基含有モノマー重合体とのブロック共重合体およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、分子量分布が極めて狭いオレフィン系重合体ブロックと極性基含有モノマー重合体ブロックからなるブロック共重合体、または特定の重合体ブロックを2種以上含むオレフィン系重合体ブロックと極性基含有モノマー重合体ブロックからなるブロック共重合体およびこれらの製造方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】オレフィン系重合体と極性基含有モノマー重合体とのブロック共重合体は、種々の有用な物性を示すことから、学術的見地のみならず、工業的見地からも非常に重要である。

【0003】このためこのような重合体、例えば上記のような性質を有するオレフィン系重合体が求められている。そして、このような重合体の製造方法としてリビング重合を利用する方法が有効であることは一般に良く知られている。高度に制御されたリビング重合の場合は、ポリマーの成長末端が反応性を定量的に保持しているため、その反応性を利用して、直接、極性基含有モノマーと反応させることにより、効率良くオレフィン系重合体と極性基含有モノマー重合体とのブロック共重合体を製

造することが出来る。また、成長末端の反応性を利用して、極性基含有モノマーと反応可能な官能基を導入し、さらに極性基含有モノマーと反応させる方法によっても該ブロック共重合体を製造することも可能である。

【0004】しかし、オレフィン類をリビング重合で重合する場合においては、通常の条件では成長するポリマー鎖の連鎖移動反応が頻発するため、リビング重合でオレフィン重合体を製造することは非常に困難であった。これまでいくつか α -オレフィンをリビング重合した例が報告されているが、連鎖移動反応を制御するため、い

ずれも極めて低温で重合が行われており、その重合活性も低い値であり、分子量も高々数万程度であった。また多くの場合、重合可能なモノマーは限られており、特に工業的に重要なエチレン系の(共)重合体の製造は困難であった。また α -オレフィンの規則性重合に関しても高い規則性を示すものはほとんど知られていなかった。

【0005】このような状況のもと本出願人は、新しいオレフィン重合用触媒として(特願2000-021813号)、サリチルアルジミン配位子を有する遷移金属化合物を提案している。このサリチルアルジミン配位子を有する遷移金属化合物を用いると、工業的に製造可能な高い温度で、従来知られているリビング重合と比較して非常に高い活性でリビング重合が進行し、高分子量で分子量分布の狭いポリオレフィンや末端が定量的に官能基化されたポリオレフィン、ブロック共重合体の製造が可能である。さらに本出願人は、この技術をおレフィン系重合体と極性基含有モノマー重合体とのブロック共重合体の製造に展開し、本発明を完成するに至った。

【0006】

【発明の目的】本発明は、分子量分布が極めて狭いオレフィン系重合体と極性基含有モノマー重合体とのブロック共重合体、または特定の重合体ブロックを2種以上含むオレフィン系重合体と極性基含有モノマー重合体とのブロック共重合体を提供することを目的としている。およびこれらの製造方法を提供することを目的としている。

【0007】

【発明の概要】本発明に係るブロック共重合体はオレフィン系重合体ブロック(a)と極性基含有ポリマーブロック(b)からなり、ブロック(a)が炭素原子数2~20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンの重合体、ブロック(b)は主鎖および/または側鎖に少なくとも一つ以上の極性基を含有する重合体であって、(a)の数平均分子量(M_n)が500以上、 M_w/M_n (M_w :重量平均分子量、 M_n :数平均分子量)が1.5以下であることを特徴としている。

【0008】また本発明の他の態様に係るブロック共重合体は、ブロック(a)がポリエチレン、HDPE、LLDPE、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレンと炭素原子数3~20のオレフィン、ジエン、環状オレフィンから選ばれる

少なくとも1つ以上のオレフィンの共重合体、プロピレンと炭素原子数4~20のオレフィン、ジエン、環状オレフィンから選ばれる少なくとも1つ以上のオレフィンの共重合体、から成る群から選ばれることを特徴としている。

【0009】また本発明の他の態様に係るブロック共重合体は、ブロック(a)がエチレンの重合体であって、(a)の数平均分子量(M_n)が500以上で、 M_w/M_n が1.5以下であることを特徴とする。

【0010】また本発明の他の態様に係るブロック共重合体は、ブロック(a)がプロピレンまたはブテンの重合体であって、(a)の数平均分子量(M_n)が500以上で、 M_w/M_n が1.5以下であり、 ^{13}C -NMRで測定したラセミダイアド(r)が0.85以上であることを特徴とする。

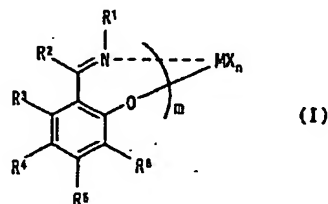
【0011】また本発明の他の態様に係るブロック共重合体は、オレフィン系重合体ブロック(a)が、(i)炭素原子数2~20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから得られるセミブロックと、(ii)炭素原子数2~20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから得られ上記セミブロック(i)とは異なるセミブロックを含むブロックポリマーであることを特徴としている。

【0012】また本発明の他の態様に係るブロック共重合体は、ブロック(a)がエチレンから得られる重合体ブロックを少なくとも一種含有することを特徴としている。

【0013】本発明に係るブロック共重合体の製造方法は、下記一般式(I)(化2)で表される遷移金属化合物(A)を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素原子数2~20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィン重合体ブロック(a)を製造し、次いで極性基含有モノマーとを接触させてオレフィン系重合体ブロック(a)と極性基含有ポリマーブロック(b)とのブロック共重合体を製造することを特徴としている；

【0014】

【化2】



【0015】(式中、Mは、周期表第4~5族から選ばれる遷移金属原子を示し、mは、1または2を示し、 R^1 は、1個以上のヘテロ原子を有する炭化水素基を示し、 $R^2 \sim R^5$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭化水素基、水素原子、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基またはイオウ含有基を示し、 R^6 は、炭化水素基または炭化水素置換シリル基を示し、nは、M

の価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、Xで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよく、またnが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよい。)。さらに一般式(1)で表される遷移金属化合物(A)において、R¹が、炭素原子数1~30のフッ素含有炭化水素基であることが好ましい。

【0016】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るオレフィン系重合体およびその製造方法について具体的に説明する。

【0017】なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0018】本発明の一の態様で製造されるオレフィン系重合体(a)と極性基含有ポリマー(b)からなるブロック共重合体のオレフィン系重合体ブロック(a)は、炭素原子数2~20のオレフィン(以下「オレフィン類」ということがある。)から選ばれる少なくとも1種のオレフィンの重合体である。このオレフィン系重合体は、炭素原子数2~20のオレフィンから選ばれる1種のオレフィンの重合体であってもよく、炭素原子数2~20のオレフィンから選ばれる2種以上のオレフィンのランダム共重合体、ブロック共重合体であってもよい。

【0019】ここで炭素原子数2~20のオレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数2~20の直鎖状または分岐状の α -オレフィン；シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどの炭素原子数3~20の環状オレフィン；また、炭素原子数2~20のオレフィンとして、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエンなども挙げられる。ジエンまたはポリエンとしては、炭素原子数4~30、好ましくは4~20であり二個以上の二重結合を有する環状または鎖状の化合物が挙げられる。具体的には、ブタジエン、イソプレン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、エチリデン

ノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエンなどが挙げられる。

【0020】さらにオレフィンとして、芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；および3-フェニルプロピレン、 α -メチルスチレンなどが挙げられる。これらのオレフィンは、単独でまたは2種以上組み合わせる用いることができる。

【0021】オレフィン重合体ブロック(a)は数平均分子量(M_n)が500以上、好ましくは1,000~5,000,000の範囲にあり、M_w/M_n(M_w:重量平均分子量、M_n:数平均分子量)が1.5以下、好ましくは1.3以下である。

【0022】なお重量平均分子量、数平均分子量およびM_w/M_nは、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用い、オルトジクロロベンゼン溶媒で、140℃で測定される。

【0023】本発明に係るオレフィン系重合体ブロック(a)としては、ポリエチレン、HDPE、LLDPE(ここでは、HDPEとはコモノマー成分として炭素数3~8のオレフィン化合物好ましくはプロピレン、1-ブテンまたは1-ヘキセンを0.01~2.99 mol%含有するエチレン系共重合体、LLDPEとは上記コモノマー成分を3~10 mol%含有するエチレン系共重合体を示す)、ポリプロピレン、ポリブテンまたは1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどの単独重合体；エチレンとプロピレンの共重合体、またはエチレンと炭素数4~20のオレフィン化合物との共重合体、具体的にはエチレンと1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどの α -オレフィン；ブタジエン、イソプレン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン等のジエン化合物；スチレンなどの芳香族ビニル化合物；テトラシクロドデセン、ノルボルネン、メチルノルボルネンなどの環状オレフィン化合物との共重合体などが好ましい(コモノマーが炭素数3~8のオレフィン化合物の場合には含有量10 mol%以上、それ以外の場合には0.01 mol%以上である)。または、プロピレンと前記の炭素数4~20のオレフィン化合物との共重合体が好ましく挙げられる。これらの場合、用いるコモノマーは一種でも二種以上でもよい。

【0024】これらのなかでは、ポリエチレン、HDPE、LLDPE、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体が好ましく、HDPE、LLDPE、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/ヘキセン共

重合体が特に好ましい。

【0025】さらに本発明に係るオレフィン重合体ブロック(a)としては、エチレンの重合体であって、数平均分子量(Mn)が50,000以上で、 M_w/M_n が1.5以下であることが好ましく、1.3以下であることがより好ましい。

【0026】また(a)がプロピレンまたはブテンの重合体であって、(a)の数平均分子量(Mn)が500以上で、 M_w/M_n が1.5以下、好ましくは1.3以下であり、 ^{13}C -NMRで測定したラセミダイアド(r)が0.85以上であることが好ましい。

【0027】また本発明の他の態様に係るブロック共重合体のオレフィン系重合体ブロック(a)は、(i)炭素原子数2~20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから得られるセミブロックと、(ii)炭素原子数2~20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから得られる上記セミブロック(i)とは異なるセミブロックを含むオレフィン系ブロック共重合体である。

【0028】上記セミブロック(i)および(ii)は、炭素原子数2~20のオレフィンから選ばれる1種のオレフィンの重合体であってもよく、炭素原子数2~20のオレフィンから選ばれる2種以上のオレフィンのランダム共重合体であってもよい。

【0029】セミブロックが二種以上のオレフィンモノマーから得られる共重合体である場合には、ブロックセグメントの中でモノマー組成が一定の比率である共重合体およびモノマー組成が連続的に変化していく、いわゆるテーパーポリマー(傾斜共重合体)が含まれる。

【0030】セミブロック(i)とセミブロック(ii)とは、モノマー単位の種類、モノマーとコモノマーとの組合せ、モノマーとコモノマーとの比率の少なくとも1つが異なっている。

【0031】炭素原子数が2~20のオレフィンとしては、上記と同様のものが挙げられる。このオレフィン系重合体ブロック(a)は、数平均分子量が1,000~10,000,000、好ましくは2,000~1,000,000の範囲にあり、 M_w/M_n が1.5以下、好ましくは1.3以下である。

【0032】またセミブロック(i)は数平均分子量が500~9,990,000、好ましくは1,000~990,000の範囲にあり、セミブロック(ii)は数平均分子量が500~9,990,000、好ましくは1,000~990,000の範囲にある。

【0033】なお、オレフィン系重合体ブロック(a)は、上記セミブロック(i)およびセミブロック(ii)に加えてさらに、セミブロック(iii)を単数または複数有していてもよい。この場合該ブロック共重合体は、[(i)-(ii)-(iii) n]の形態をとる。ここで、 n は1以上、好ましくは1ないし3の整数であり、隣り

合うセミブロック同士は、それぞれ異なるセミブロックである。

【0034】セミブロック(iii)は、炭素原子数2~20のオレフィンから選ばれる1種のオレフィンの重合体であってもよく、炭素原子数2~20のオレフィンから選ばれる2種以上のオレフィンのランダム共重合体であってもよい。

【0035】上記セミブロック(i)、(ii)および(iii)としては、以下のようなセミブロックが好ましい。ポリエチレン、HDPE、LLDPE(この場合、HDPEとはコモノマー成分として炭素数3~8のオレフィン化合物好ましくはプロピレン、1-ブテンまたは1-ヘキセンを0.01~2.99mol%含有するエチレン系共重合体、LLDPEとは上記コモノマー成分を3~10mol%含有するエチレン系共重合体をさす)、ポリプロピレン、ポリブテン及び1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどの単独重合体、またはエチレンとプロピレンの共重合体または炭素数4~20のオレフィン化合物との共重合体、具体的にはエチレンと1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなど；ブタジエン、イソプレン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン等のジエン化合物、スチレンなどの芳香族ビニル化合物；テトラシクロドデセン、ノルボルネン、メチルノルボルネンなどの環状オレフィン化合物との共重合体などが好ましく挙げられる(コモノマーが炭素数3~8のオレフィン化合物の場合には含有量10mol%以上、それ以外の場合には0.01mol%以上である)。またはプロピレンと前述の炭素数4~20のオレフィン化合物との共重合体が好ましく挙げられる。これらの場合、用いるコモノマーは一種でも二種以上でも良い。これらのなかでは、ポリエチレン、HDPE、LLDPE、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体が好ましく、HDPE、LLDPE、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体などからなるブロックが挙げられる。

【0036】この場合、エチレンから得られるセミブロックを少なくとも一種含有し、その数平均分子量は50,000以上、好ましくは50,000~10,000,000の範囲にあり、 M_w/M_n が1.5以下であることが好ましく、1.3以下であることがより好ましい。

【0037】本発明で製造される、オレフィン系重合体ブロック(a)と極性基含有ポリマーブロック(b)のブロック共重合体における、極性基含有ポリマーブロック(b)は主鎖および/または側鎖に少なくとも一つ以上の極性基を含有する重合体であって、後述の極性基含有モノマーの重合体である。この場合、用いられるモノマーは一種でも二種以上でもよい。

【0038】本発明に用いられる極性基含有モノマーと

しては、モノマー分子中に、炭素、水素以外の原子を有し、アニオン重合、カチオン重合、ラジカル重合、開環重合可能なモノマーを挙げることができる。具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸およびその酸無水物、ビシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸などの環状オレフィンカルボン酸およびその無水物、さらにこれらカルボン酸のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステルなどの α 、 β -不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カブロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；フッ化ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、ヨウ化ビニルなどのハロゲン化オレフィン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和シアノ化合物；アクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミドなどの不飽和アミド類；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトンなどの不飽和ケトン類；カプロラクトン、カプロラクタムなどの環状エステル、環状アミド類；テトラヒドロフラン、ジヒドロフラン、クマロン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどの環状エーテル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどの不飽和エーテル類；メトキシシステレン、エトキシシステレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシシステレン、o-クロロスチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、ビニルピリジンなどのビニル基含有ヘテロ環化合物；エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのアルキレンオキシド類；などを挙げることができる。本発明に係る上記のようなオレフィン系重合体と極性基含有モノマー重合体とのブロック共重合体の製造方法については後述する。

【0039】この極性基含有ポリマーブロック(b)の数平均分子量は100~1,000,000、好ましくは500~100,000の範囲にあることが望ましい。

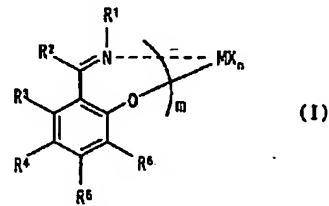
【0040】このような、オレフィン系重合体と極性基含有ポリマーのブロック共重合体は、フィルム、シート、ブロー成形品などの各種成形材、相溶化剤や改質剤などの各種添加剤、塗料や接着剤などの各種用途に好適

に用いられる。

【0041】本発明に係るオレフィン系重合体の製造方法では、下記一般式(I)(化3)で表される遷移金属化合物(A)を含むオレフィン重合用触媒、好ましくは、(A)下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と；(B)(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなるオレフィン重合用触媒が用いられる。

【0042】

【化3】



【0043】まず、本発明で用いられるオレフィン重合用触媒を形成する各成分について説明する。

(A) 遷移金属化合物

本発明で用いられる遷移金属化合物(A)は、前記一般式(I)(化3)で表される化合物である。

【0044】(なお、N……Mは、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していてもいなくてもよい。)

一般式(I)中、Mは周期表第4~5族から選ばれる遷移金属原子を示し、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルなどであり、好ましくは4族の遷移金属原子であり、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウムであり、より好ましくはチタンである。

【0045】mは、1または2を示し、好ましくは2である。R¹は、炭素原子数1~30の1個以上のハロゲン原子を有する炭化水素基を示し、フッ素含有炭化水素基であることが好ましい。R²~R⁵は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基またはイオウ含有基を示す。

【0046】R⁵は、炭化水素基または炭化水素置換シリル基を示す。また、R¹~R⁵は、互いに同一でも異なってもよく、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0047】R¹は1個以上のハロゲン原子を有する炭化水素基を示し、炭素原子数1~30のフッ素含有炭化水素基が好ましい。具体的には、トリフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロペンチル、パーフルオロヘキシル、パーフルオロヘプチル、パーフルオロオクチル、パーフルオロデシル、1H、1H-パーフルオロプロピル、1H、1

H-パーフルオロブチル、1H, 1H-パーフルオロベンチル、1H, 1H-パーフルオロヘキシル、1H, 1H-パーフルオロヘプチル、1H, 1H-パーフルオロオクチル、1H, 1H-パーフルオロデシル、パーフルオロシクロヘキシル、トリフルオロメチルシクロヘキシル、ビス(トリフルオロメチル)シクロヘキシルトリフルオロメチルフルオロシクロヘキシル、モノフルオロフェニル、ジフルオロフェニル、トリフルオロフェニル、テトラフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、(トリフルオロメチル)ペンタフルオロフェニル、(トリフルオロメチル)フルオロフェニル、トリフルオロメチルフェニル、ビス(トリフルオロメチル)フェニル、トリス(トリフルオロメチル)フェニル、テトラキス(トリフルオロメチル)フェニル、ペンタキス(トリフルオロメチル)フェニル、パーフルオロエチルフェニル、ビス(パーフルオロエチル)フェニル、パーフルオロプロピルフェニル、パーフルオロブチルフェニル、パーフルオロペンチルフェニル、パーフルオロヘキシルフェニル、ビス(パーフルオロヘキシル)フェニル、パーフルオロナフチル、パーフルオロフェナントリル、パーフルオロアントリル、(トリフルオロメチル)テトラフルオロフェニルなどが挙げられる。

【0048】好ましくは、 R^1 が炭素数3～30のフッ素含有脂肪族炭化水素基であり、具体的には1H, 1H-パーフルオロプロピル、1H, 1H-パーフルオロブチル、1H, 1H-パーフルオロペンチル、1H, 1H-パーフルオロヘキシル、1H, 1H-パーフルオロヘプチル、1H, 1H-パーフルオロオクチル、1H, 1H-パーフルオロデシル、またはフッ素および/またはフッ素含有炭化水素で置換された炭素原子数6～30の芳香族炭化水素基であり、具体的にはモノフルオロフェニル、ジフルオロフェニル、トリフルオロフェニル、テトラフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、(トリフルオロメチル)ペンタフルオロフェニル、(トリフルオロメチル)フルオロフェニル、トリフルオロメチルフェニル、ビス(トリフルオロメチル)フェニル、トリス(トリフルオロメチル)フェニル、テトラキス(トリフルオロメチル)フェニル、ペンタキス(トリフルオロメチル)フェニル、パーフルオロエチルフェニル、ビス(パーフルオロエチル)フェニル、パーフルオロプロピルフェニル、パーフルオロブチルフェニル、パーフルオロペンチルフェニル、パーフルオロヘキシルフェニル、ビス(パーフルオロヘキシル)フェニル、パーフルオロナフチル、パーフルオロフェナントリル、パーフルオロアントリル、(トリフルオロメチル)テトラフルオロフェニルなどが挙げられる。

【0049】より好ましくは、 R^1 はフッ素置換の炭素原子数6～30の芳香族炭化水素基、炭素原子数2以上のフッ素含有炭化水素で置換された炭素原子数8～30の芳香族炭化水素基またはフッ素およびフッ素含有炭化水素基で置換された炭素原子数7～30の芳香族炭化水素基であり、具体的にはモノフルオロフェニル、ジフル

オロフェニル、トリフルオロフェニル、テトラフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、(トリフルオロメチル)ペンタフルオロフェニル、(トリフルオロメチル)フルオロフェニル、トリフルオロメチルフェニル、トリス(トリフルオロメチル)フェニル、テトラキス(トリフルオロメチル)フェニル、ペンタキス(トリフルオロメチル)フェニル、パーフルオロエチルフェニル、ビス(パーフルオロエチル)フェニル、パーフルオロプロピルフェニル、パーフルオロブチルフェニル、パーフルオロペンチルフェニル、パーフルオロヘキシルフェニル、ビス(パーフルオロヘキシル)フェニル、パーフルオロナフチル、パーフルオロフェナントリル、パーフルオロアントリル、(トリフルオロメチル)テトラフルオロフェニルなどが挙げられる。

【0050】なお、フッ素およびフッ素含有炭化水素基からなる群より選ばれる置換基を2つ以上有する芳香族炭化水素基は、2つ以上の置換基の位置に特に制限はない。上記例示のうち R^1 として特に好ましくは、モノフルオロフェニル、ジフルオロフェニル、トリフルオロフェニル、テトラフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、(トリフルオロメチル)ペンタフルオロフェニル、1H, 1H-パーフルオロオクチルである。

【0051】 $R^2 \sim R^5$ が示す炭化水素基としては、例えば炭素原子数1～30のものが挙げられ。具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシルなどの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル、アリル、イソプロベニルなどの炭素原子数2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル、プロパルギルなど炭素原子数2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニルなどの炭素原子数5～30の環状不飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニル、ターフェニル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基；トリル、*iso*-プロピルフェニル、*tert*-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、*ジ-tert*-ブチルフェニルなどのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

【0052】また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、例えば、ベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。 $R^2 \sim R^5$ の炭化水素置換シリル基としては、例えば炭素原子数の合計が1～30の基が挙げられる。具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフ

10

20

30

40

50

エニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-tert-ブチルシリル、ジメチル(ペンタフルオロフェニル)シリルなどが挙げられる。これらの中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましい。特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。

【0053】 $R^1 \sim R^5$ が示す酸素含有基は、基中に酸素原子を1~5個含有する基であり、後述するようなヘテロ環式化合物残基は含まれない。また、窒素原子、イオウ原子、リン原子、ハロゲン原子またはケイ素原子を含み、かつこれらの原子と酸素原子とが直接結合している基も酸素含有基には含まれない。酸素含有基として具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリールオキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられる。酸素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数は1~30、好ましくは1~20の範囲にあることが望ましい。

【0054】 $R^1 \sim R^5$ が示す窒素含有基は、基中に窒素原子を1~5個含有する基であり、後述するようなヘテロ環式化合物残基は含まれない。窒素含有基として、具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

【0055】 $R^1 \sim R^5$ が示すイオウ含有基は、基中にイオウ原子を1~5個含有する基であり、後述するようなヘテロ環式化合物残基は含まれない。イオウ含有基としては、具体的には、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基などが挙げられる。イオウ含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数は1~30、好ましくは1~20の範囲にあることが望ましい。

【0056】 R^6 が示す炭化水素基としては、例えば炭素原子数1~30のものが挙げられる。具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数が1~30、好ましくは1~20の直鎖状または分岐状のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が3~30、好ましくは3~20の脂環骨格を有する炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニル、トリフェニル、フルオレニル、アントリル、フェナントリルなどの炭素原子数が6~30、好ましくは6~20のアリール基；および、これらの基に炭素原子数が1~30、好ましくは1~20のアルキル基、炭素原子数が6~30、好ましくは6~20のアリール基などの置換基がさらに置換した基などが好ましく挙げられ、より好ましくは、tert-ブチル基である。

【0057】 R^6 が示す炭化水素置換シリル基としては、 $R^1 \sim R^5$ と同じものが挙げられる。nは、Mの価数を満たす数であり、具体的には2~4の整数であり、好ましくは2である。

【0058】Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示す。なお、Xで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0059】またnが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一であっても、異なってもよい。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

【0060】炭化水素基としては、前記 $R^1 \sim R^5$ で例示したものと同様のものが挙げられる。具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が3~30のシクロアルキル基；ビニル、プロベニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基などが挙げられる。また、これらの炭化水素基には、ハロゲン化炭化水素、具体的には炭素原子数1~20の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲンに置換した基も含まれる。

【0061】酸素含有基としては、前記 $R^1 \sim R^5$ で例示したものと同様のものが挙げられる。イオウ含有基とし

10

20

30

40

50

ては、前記 $R^2 \sim R^5$ で例示したものと同様のものが挙げられる。

【0062】窒素含有基としては、前記 $R^2 \sim R^5$ で例示したものと同様のものが挙げられる。ホウ素含有基は、基中にホウ素原子を1～5個含有する基であり、上記ヘテロ環式化合物残基は含まれない。ホウ素含有基として具体的には、 BR_n (R は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す) が挙げられる。

【0063】アルミニウム含有基は、基中にアルミニウム原子を1～5個含有する基である。アルミニウム含有基として具体的には、 AlR_n (R は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す) が挙げられる。

【0064】リン含有基は、基中にリン原子を1～5個含有する基であり、上記ヘテロ環式化合物残基は含まれない。リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられる。

【0065】ハロゲン含有基として具体的には、 PF_6 、 BF_4 などのフッ素含有基、 ClO_4 、 $SbCl_6$ などの塩素含有基、 IO_4 などのヨウ素含有基が挙げられる。ヘテロ環式化合物残基としては、ピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物、フラン、ピランなどの含酸素化合物、チオフェンなどの含硫黄化合物などの残基、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のア

ルキル基、アルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

【0066】ケイ素含有基は、基中にケイ素原子を1～5個含有する基である。ケイ素含有基として具体的には、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。なおケイ素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数は1～30、好ましくは1～20の範囲である。

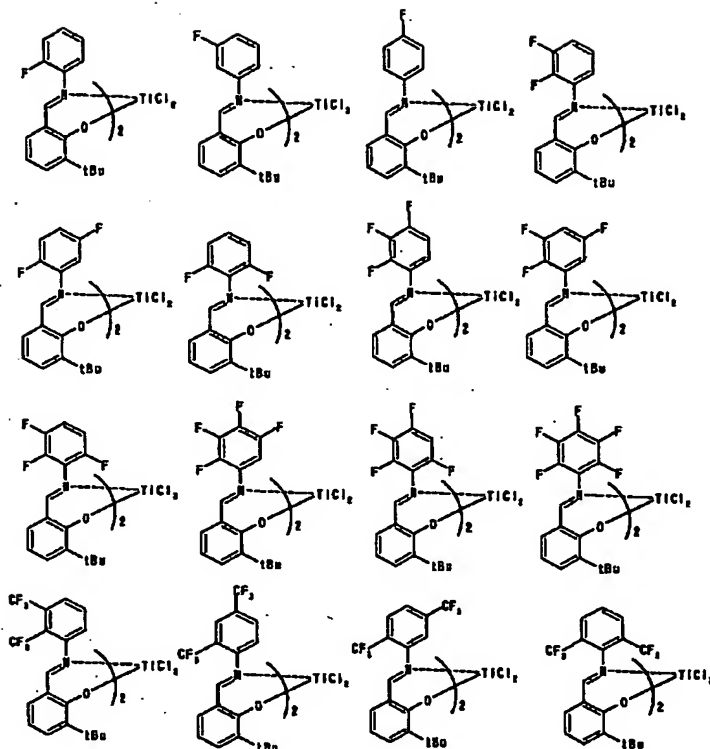
【0067】ゲルマニウム含有基として具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基が挙げられる。スズ含有基として具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基が挙げられる。

【0068】本発明で用いられる遷移金属化合物(A)としては、前記一般式(I)において、Mが周期表第4族の遷移金属原子であり、mが2であり、 R^1 がフッ素およびフッ素含有炭化水素基から選ばれる原子または基を少なくとも2つ有する炭素原子数6～30の芳香族炭化水素基であることが好ましい。また、Mがチタン原子であり、 R^1 がペンタフルオロフェニル基であり、 R^5 がt-ブチル基であることが特に好ましい。

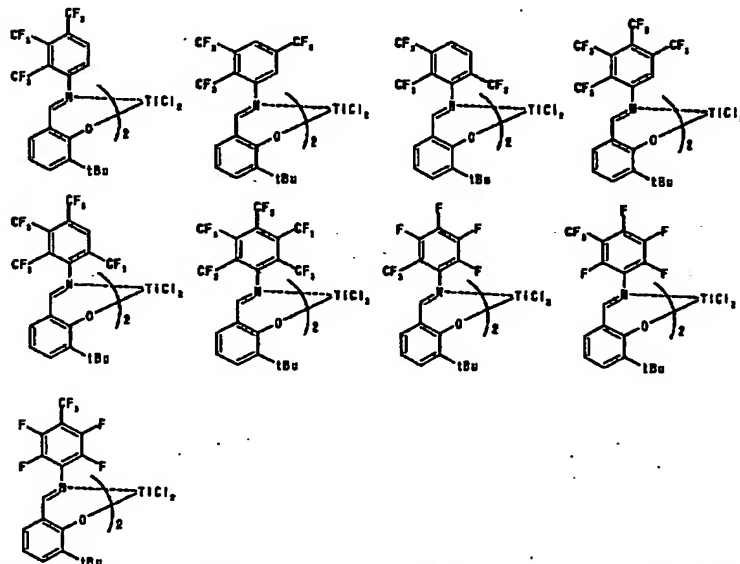
【0069】以下に、上記一般式(I)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0070】

【化4】



【 0 0 7 1 】



【 0 0 7 2 】 なお、上記例示中、Buはブチル基を示す。本発明では、上記のような化合物において、チタン金属をジルコニウム、ハフニウムなどのチタン以外の金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

【 0 0 7 3 】 このような遷移金属化合物 (A) の製造方法は、特に限定されることなく、例えば遷移金属化合物を合成したときに配位子となる化合物 (配位子前駆体) と、MX_k (MおよびXは、上記一般式 (I) 中のMおよびXと同義であり、kはMの原子価を満たす数である。) で表される遷移金属M含有化合物とを反応させることで合成することができる。

【 0 0 7 4 】 配位子前駆体は、サリチルアルデヒド類化

合物と、式R'-NH₂ (R'は前記と同義である。) で表される第1級アミン類化合物、例えばアニリン類化合物またはアルキルアミン類化合物とを反応させることにより得られる。具体的には、両方の出発化合物を溶媒に溶解する。溶媒としては、このような反応に通常使用されるものが用いられるが、なかでもメタノール、エタノール等のアルコール溶媒、またはトルエン等の炭化水素溶媒が好ましい。次いで、得られた溶液を室温から還流条件で、約1~100時間攪拌すると、対応する配位子前駆体得られる。配位子前駆体を合成する際、触媒として、蟻酸、酢酸、トルエンスルホン酸等の酸触媒を用いてもよい。また、脱水剤として、モレキュラシープス、

硫酸マグネシウムまたは硫酸ナトリウムを用いたり、ディーンシュタクトラップを使用して脱水を行うと、反応進行に効果的である。

【0075】次に、こうして得られた配位子前駆体と、遷移金属M含有化合物と反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することができる。具体的には、合成した配位子前駆体を溶媒に溶解し、必要に応じて塩基と接触させてフェノキサイド塩を調製した後、金属ハロゲン化物、金属アルキル化物等の金属化合物と低温下で混合し、 -78°C から室温、もしくは還流条件下で、約1~48時間撹拌する。溶媒としては、このような反応に通常使用されるものが用いられるが、なかでもエーテル、テトラヒドロフラン（THF）等の極性溶媒、トルエン等の炭化水素溶媒や、これらの混合溶媒などが好ましく使用される。また、フェノキサイド塩を調製する際に使用する塩基としては、*n*-ブチルリチウム等のリチウム塩、水素化ナトリウム等のナトリウム塩等の金属塩や、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基が好ましい。

【0076】また、化合物の性質によっては、フェノキサイド塩調製を経由せず、配位子前駆体と遷移金属M含有化合物とを直接反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することもできる。

【0077】さらに、合成した遷移金属化合物中の金属Mを、常法により別の遷移金属と交換することも可能である。また、例えば $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ の何れかがHである場合には、合成の任意の段階において、H以外の置換基を導入することができる。

【0078】また、遷移金属化合物を単離せず、配位子前駆体と遷移金属M含有化合物との反応溶液をそのまま重合に用いることもできる。以上のような遷移金属化合物（A）は、1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。

【0079】本発明では、前記（I）で表される遷移金属化合物（A）を単独でオレフィン重合触媒として用いてもよいし、（A）前記（I）で表される遷移金属化合物と、（B）（B-1）有機金属化合物

（B-2）有機アルミニウムオキシ化合物、及び（B-3）遷移金属化合物（A）と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物とをオレフィン重合触媒として用いてもよい。

【0080】（B-1）有機金属化合物

本発明で必要に応じて用いられる（B-1）有機金属化合物として、具体的には下記一般式（B-1a）、（B-1b）、（B-1c）のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

【0081】

【化5】

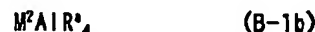


【0082】（式中、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異

なっているもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。）で表される有機アルミニウム化合物。

【0083】

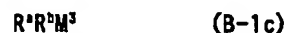
【化6】



【0084】（式中、 M^1 はLi、NaまたはKを示し、 R^2 は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。）で表される周期表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

【0085】

【化7】



【0086】（式中、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なっているもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 M^3 はMg、ZnまたはCdである。）で表される周期表第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

【0087】前記（B-1a）に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

一般式 $\text{R}^1\text{Al}(\text{OR}^2)_3$ 、

（式中、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なっているもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 m は好ましくは1、 $5 \leq m \leq 3$ の数である。）で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 R^1AlX_3 、

（式中、 R^1 は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である。）で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 R^1AlH_3 、

（式中、 R^1 は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。）で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $\text{R}^1\text{Al}(\text{OR}^2)_2\text{X}$ 、

（式中、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なっているもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+q=3$ である。）で表される有機アルミニウム化合物。

（B-1a）に属する有機アルミニウム化合物としてより具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリ*n*-プロピルアルミニウム、トリ*n*-ベンチルアルミニウム、トリ*n*-ヘキシルアルミニウム、トリ*n*-オクチルアルミニウム、トリ*n*-デシルアルミニウムなどのトリ*n*-アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミ

ニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリ tert-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム； $(i-C_4H_9)_xAl$ 、 $(C_6H_5)_z$ （式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。）などで表されるトリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソブプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； R'_1 、 $Al(OR')_3$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド）、エチルアルミニウムビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド）、ジイソブチルアルミニウム（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド）、イソブチルアルミニウムビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド）などのジアルキルアルミニウムアリーロキシド；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキ

ルアルミニウムなどが挙げられる。

【0088】また(B-1a)に類似する化合物も使用することができ、例えば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物が挙げられる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)_2Al(C_2H_5)_2$ などが挙げられる。

【0089】前記(B-1b)に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_6H_5)_4$ などが挙げられる。またその他にも、(B-1)有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0090】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、例えばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

【0091】(B-1)有機金属化合物のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。

上記のような(B-1)有機金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0092】(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物
本発明で必要に応じて用いられる(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0093】従来公知のアルミノキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0094】なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0095】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物が挙げられる。

【0096】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

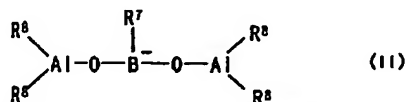
【0097】アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

【0098】また上記ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。

【0099】有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式(II)（化8）で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。

【0100】

【化8】



【0101】式中、R⁷は炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。R⁶は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。

【0102】前記一般式(II)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式(III)（化9）で表されるアルキルボロン酸と

【0103】

【化9】



【0104】（式中、R⁷は前記と同じ基を示す。）

有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下にならざるに不活性溶媒中で、-80℃～室温の温度で1分～24時間反応させることにより製造できる。

【0105】前記一般式(III)で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、n-プロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、n-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0106】このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物が挙げられる。

【0107】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0108】上記のような(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0109】(B-3)遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で必要に応じて用いられる遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-3)（以下、

「イオン化イオン性化合物」という。）としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などが挙げられる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

【0110】具体的には、ルイス酸としては、BR₃（Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。）で示される化合物が挙げられ、例えばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス（4-フルオロフェニル）ボロン、トリス（3,5-ジフルオロフェニル）ボロン、トリス（4-フルオロメチルフェニル）ボロン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン、トリス（p-トリル）ボロン、トリス（o-トリル）ボロン、トリス（3,

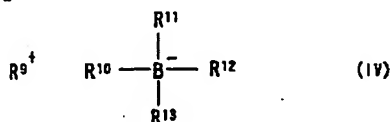
25

5-ジメチルフェニル) ボロンなどが挙げられる。

【0111】イオン性化合物としては、例えば下記一般式 (IV) (化10) で表される化合物が挙げられる。

【0112】

【化10】



【0113】式中、 R^9 としては、 H^+ 、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

【0114】 $R^{10} \sim R^{13}$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

【0115】前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0116】前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアルリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0117】 R^{11} としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0118】またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアルリールホスフォニウム塩などを挙げることもできる。

【0119】トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、例えばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ

26

(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(m,m-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素などが挙げられる。

【0120】N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、例えばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

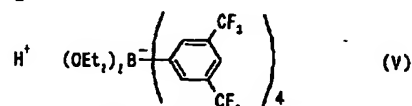
【0121】ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、例えばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0122】さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式(V)(化11)または(VI)

(化12)で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。

【0123】

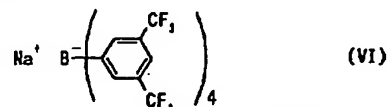
【化11】



【0124】(式中、Etはエチル基を示す。)

【0125】

【化12】



【0126】ボラン化合物として具体的には、例えばデカボラン(14)；ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス

(ドデカハイドライドドデカボレート) コバルト酸塩 (III)、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ビス (ドデカハイドライドドデカボレート) ニッケル酸塩 (III) などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0127】カルボラン化合物として具体的には、例えば4-カルバノナボラン (14)、1,3-ジカルバノナボラン (13)、6,9-ジカルバデカボラン (14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン (13)、2,7-ジカルバウンデカボラン (13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカボレート (14)、トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム7-カルバウンデカボレート (13)、トリ (n-ブチル) アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 銅酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバ

ンデカボレート) 金酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (トリプロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) マンガン酸塩 (IV)、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (IV) などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0128】ヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素および錫から選ばれる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種または2種以上の原子からなっている。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデン酸、リンタングステン酸、ゲルマノタングステン酸、錫タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンタングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドニオブ酸、およびこれらの酸の塩、例えば周期表第1族または2族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、トリフェニルエチル塩等との有機塩が使用できるが、この限りではない。

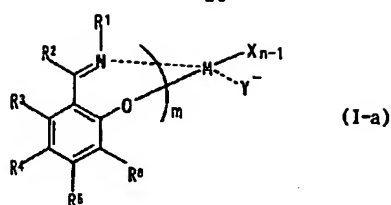
【0129】上記のような(B-3)イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。上述した遷移金属化合物(A)をオレフィン重合用触媒とする場合、助触媒成分としてのメチルアルミノキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)とを併用すると、オレフィンに対して非常に高い重合活性を示す。

【0130】遷移金属化合物(A)と、成分(B)とを併用した場合、遷移金属化合物(A)は、重合系内において下記一般式(II-a)(化13)で表される化合物を形成する。

【0131】

【化13】

29



【0132】式中、 $R^1 \sim R^6$ 、 M 、 m 、 n および X は、それぞれ上記一般式(I)中の $R^1 \sim R^6$ 、 M 、 m 、 n および X と同義であり、 Y はいわゆる弱配位性のアニオンを示す。

【0133】上記一般式(I-a)において金属 M と Y の結合は共有結合していてもよいし、イオン結合していてもよい。 Y の例としては、Chemical Review誌88巻1405ページ(1988年)、Chemical Review誌93巻927ページ(1993年)、WO 98/30612 6ページに記載の弱配位性アニオンが挙げられ、具体的には

AlR_4^-

(R は、互いに同一でも異なっていてもよく、酸素原子、窒素原子、リン原子、水素原子、ハロゲン原子もしくはこれらを含有する置換基、または脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基、または脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基に、酸素原子、窒素原子、リン原子もしくはハロゲン原子が置換した基、または脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基に、酸素原子、窒素原子、リン原子もしくはハロゲン原子を有する置換基が置換した基を示す。)、

BR_4^-

(R は、互いに同一でも異なっていてもよく、酸素原子、窒素原子、リン原子、水素原子、ハロゲン原子もしくはこれらを含有する置換基、または脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基、または脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基に、酸素原子、窒素原子、リン原子もしくはハロゲン原子が置換した基、または脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基に、酸素原子、窒素原子、リン原子もしくはハロゲン原子を有する置換基が置換した基を示す。)、または PF_6^- 、 SbF_6^- 、トリフルオロメタンスルホネート、 p -トルエンスルホネート等が挙げられる。

【0134】また、本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物(A)と、有機金属化合物(B-1)、有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)およびイオン化イオン性化合物(B-3)から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)(以下「成分(B)」)ということがある。)とともに、さらに必要に応じて下記担体(C)および/または後述するような有機化合物(D)を含むことができる。

【0135】(C)担体

本発明で必要に応じて用いられる(C)担体は、無機ま

30

たは有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。

【0136】このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機ハロゲン化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。多孔質酸化物として、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらを含む複合物または混合物を使用、例えば天然または合成ゼオライト、 SiO_2-MgO 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2 、 $SiO_2-V_2O_5$ 、 $SiO_2-Cr_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2-MgO などを使用することができる。これらのうち、 SiO_2 および/または Al_2O_3 を主成分とするものが好ましい。

【0137】なお、上記無機酸化物は、少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 Na_2SO_4 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $BaSO_4$ 、 KN_3 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していてもよい。

【0138】このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、好んで用いられる担体は、粒径が $10 \sim 300 \mu m$ 、好ましくは $20 \sim 200 \mu m$ であって、比表面積が $50 \sim 1000 m^2/g$ 、好ましくは $100 \sim 700 m^2/g$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3 \sim 3.0 cm^3/g$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて $100 \sim 1000^\circ C$ 、好ましくは $150 \sim 700^\circ C$ で焼成して使用される。

【0139】無機ハロゲン化物としては、 $MgCl_2$ 、 $MgBr_2$ 、 $MnCl_2$ 、 $MnBr_2$ 等が用いられる。無機ハロゲン化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機塩化物を溶解させた後、析出剤によってこれらを微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

【0140】粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、イオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。

【0141】また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 $CdCl_2$ 型、 CdI_2 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。

【0142】このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシシゲル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデ石群、バリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、デ

イッカイ、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 α -Zr(HAsO_4)₂·H₂O、 α -Zr(HP O_4)₂、 α -Zr(KPO_4)₂·3H₂O、 α -Ti(HPO_4)₂、 α -Ti(HAsO_4)₂·H₂O、 α -Sn(HPO_4)₂·H₂O、 γ -Zr(HP O_4)₂、 γ -Ti(HPO_4)₂、 γ -Ti(NH_4PO_4)₂·H₂Oなどの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。

【0143】このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径20Å以上の細孔容積が0.1cc/g以上のものが好ましく、0.3~5cc/gのものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径20~3×10⁴Åの範囲について測定される。

【0144】半径20Å以上の細孔容積が0.1cc/gより小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中のAl、Fe、Mgなどの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

【0145】イオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、TiCl₄、ZrCl₄などの陽イオン性無機化合物、Ti(OR)₄、Zr(OR)₄、PO(OR)₃、B(OR)₃などの金属アルコキシド(Rは炭化水素基など)、[Al₂(OH)₂]³⁺、[Zr₂(OH)₂]⁴⁺、[Fe₂O(OCOCH₃)₂]⁺などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせ用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、Si(OR)₄、Al(OR)₃、Ge(OR)₄などの金属アルコキシド(Rは炭化水素基など)などを加水分解して得た重合物、SiO₂などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

【0146】粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物

は、そのまま用いてもよく、またボールミル、ふるい分けなどの処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。さらに、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0147】これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

【0148】有機化合物としては、粒径が10~300μmの範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体が挙げられる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2~14のα-オレフィンを主成分として生成される(共)重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される(共)重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

【0149】(D)有機化合物成分

本発明において(D)有機化合物成分は、必要に応じて、重合性能および生成ポリマーの物性を向上させる目的で使用される。このような有機化合物としては、例えばアルコール類、フェノール類、カルボン酸、リン化合物およびスルホン酸塩などが挙げられる。

【0150】アルコール類およびフェノール類としては、通常、R¹⁴-OHで表されるものが使用され、ここで、R¹⁴は炭素原子数1~50の炭化水素基または炭素原子数1~50のハロゲン化炭化水素基を示す。

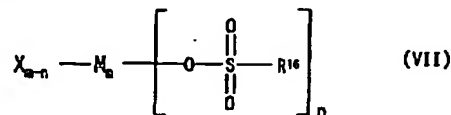
【0151】アルコール類としては、R¹⁴がハロゲン化炭化水素のものが好ましい。また、フェノール類としては、水酸基のα、α'-位が炭素数1~20の炭化水素で置換されたものが好んで使用される。

【0152】カルボン酸としては、通常、R¹⁵-COOHで表されるものが使用される。R¹⁵は炭素原子数1~50の炭化水素基または炭素原子数1~50のハロゲン化炭化水素基を示し、特に、炭素原子数1~50のハロゲン化炭化水素基が好ましい。

【0153】燐化合物としては、P-O-H結合を有する燐酸類、P-OR、P=O結合を有するホスフェート、ホスフィンオキシド化合物が好ましく使用される。スルホン酸塩としては、下記一般式(VII)(化14)で表されるものが使用される。

【0154】

【化14】



【0155】式中、Mは周期表第1~14族の元素である。R¹⁶は水素原子、炭素原子数1~20の炭化水素基または炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基であ

る。

【0156】Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基である。mは1~7の整数であり、nは $1 \leq n \leq 7$ である。

【0157】図1に、本発明で用いられるオレフィン重合用触媒の調製工程の一例を示す。重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法を例示することができる。

(1) 遷移金属化合物(A)を単独で重合器に添加する方法。

(2) 遷移金属化合物(A)および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(3) 遷移金属化合物(A)を担体(C)に担持した触媒成分、成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(4) 成分(B)を担体(C)に担持した触媒成分、遷移金属化合物(A)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(5) 遷移金属化合物(A)と成分(B)とを担体(C)に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

【0158】上記(2)~(5)の各方法においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上は予め接触されていてもよい。成分(B)が担持されている上記(4)(5)の各方法においては、必要に応じて担持されていない成分(B)を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分(B)は、同一でも異なってもよい。

【0159】また、上記の成分(C)に遷移金属化合物(A)が担持された固体触媒成分、成分(C)に遷移金属化合物(A)および成分(B)が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてもよい。

【0160】本発明に係るブロック共重合体の製造方法では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素原子数2~20のオレフィンを重合または共重合することによりオレフィン系重合体ブロック(a)を製造し、その後極性基含有モノマーを接触させ、極性基含有ポリマーブロック(b)を製造する。炭素原子数2~20のオレフィン及び極性基含有モノマーとしては、前述のものが挙げられる。

【0161】本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタ

ンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0162】上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、ブロック共重合体を製造する場合、遷移金属化合物(A)は、反応容積1リットル当り、通常 10^{-12} ~ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-10} ~ 10^{-3} モルになるような量で用いられる。

【0163】成分(B-1)が用いられる場合は、成分(B-1)と、遷移金属化合物(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(B-1)/M〕が、通常0.01~100,000、好ましくは0.05~50,000となるような量で用いられる。成分(B-2)が用いられる場合は、成分(B-2)中のアルミニウム原子と、遷移金属化合物(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(B-2)/M〕が、通常10~500,000、好ましくは20~100,000となるような量で用いられる。成分(B-3)が用いられる場合は、成分(B-3)と、遷移金属化合物(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(B-3)/M〕が、通常1~10、好ましくは1~5となるような量で用いられる。

【0164】成分(D)が用いられる場合は、成分(B)が成分(B-1)の場合には、モル比〔(D)/(B-1)〕が通常0.01~10、好ましくは0.1~5となるような量で、成分(B)が成分(B-2)の場合には、モル比〔(D)/(B-2)〕が通常0.001~2、好ましくは0.005~1となるような量で、成分(B)が成分(B-3)の場合には、モル比〔(D)/(B-3)〕が通常0.01~10、好ましくは0.1~5となるような量で用いられる。

【0165】また、このようなオレフィン重合用触媒を用いたブロック共重合体の重合温度は、通常-40~+200℃、好ましくは0~+100℃の範囲である。重合圧力は、通常、常圧~100kg/cm²、好ましくは、常圧から50 kg/cm²の範囲の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0166】得られるブロック共重合体の分子量は、(触媒/モノマー)比や重合時間を制御することによって調節することができる。本発明の製造方法により、例えば上述したようなオレフィン系重合体ブロック(a)と極性基含有ポリマーブロック(b)からなるブロック共重合体であり、(a)の数平均分子量が500以上、好ましくは1,000~5,000,000の範囲にあり、 M_w/M_n が1.5以下、好ましくは1.3以下であるブロック共重合体が得られる。

【0167】また、本発明の他の態様に係るオレフィン系重合体ブロック(a)の製造方法では、下記工程(1)および工程(2)、必要に応じて任意の回数工程(3)を行い複数の重合体ブロックからなるオレフィン系ブロック共重合体部分を製造する。

【0168】工程(1)では、上記オレフィン重合用触媒の存在下に、炭素原子数2~20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを重合させてセミブロック(i)を製造する。

【0169】炭素原子数2~20のオレフィンとしては、上記と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組み合わせて用いることができる。またセミブロック(i)としては、上記と同様のものが挙げられる。

【0170】工程(1)において、重合温度は通常-40~+200℃、好ましくは0~+150℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧~100 kg/cm²、好ましくは常圧~50 kg/cm²の条件下である。

【0171】工程(2)では、上記工程(1)で製造されたセミブロック(i)の存在下に、炭素原子数2~20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを重合させて、上記重合体ブロック(i)とは異なるセミブロック(ii)を製造する。

【0172】炭素原子数2~20のオレフィンとしては、上記と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組み合わせて用いることができる。また、セミブロック(ii)としては、上記と同様のものが挙げられる。

【0173】工程(2)において、重合温度は通常-40~+200℃、好ましくは0~+150℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧~100 kg/cm²、好ましくは常圧~50 kg/cm²の条件下である。

【0174】工程(3)上記工程で得られたセミブロック(i)とセミブロック(ii)とを含むブロック重合体の存在下に、炭素原子数2~20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを重合させて、前段の工程で製造したセミブロックとは異なるセミブロック(iii)を製造する。

【0175】炭素原子数2~20のオレフィンとしては、上記と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組み合わせて用いることができる。また、セミブロック(iii)としては、上記と同様のものが挙げられる。

【0176】工程(3)において、重合温度は通常-40~+200℃、好ましくは0~+150℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧~100 kg/cm²、好ましくは常圧~50 kg/cm²の条件下である。

【0177】この工程(3)は、オレフィンの種類、組合せまたは重合条件を変更して任意の回数行うことができる。本発明の製造方法により、例えば上述したようなオレフィン系重合体ブロック(a)と極性基含有ポリマーブロック(b)からなるブロック共重合体であり、ブロック(a)が(i)炭素原子数2~20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから得られるセミブロックと、(ii)炭素原子数2~20のオレフィンから選

ばれる少なくとも1種のオレフィンから得られ、上記セミブロック(i)とは異なるセミブロックとを含むことを特徴とするブロック共重合体が得られる。

【0178】本発明に係るブロック共重合体の製造方法は、上記のようにして得られたオレフィン系重合体ブロック(a)と極性基含有モノマーとを接触させて、上述したようなオレフィン系重合体ブロック(a)と極性基含有ポリマーブロック(b)からなるブロック共重合体を製造する。

【0179】具体的には、前述の方法でポリオレフィン重合体ブロック(a)を製造した後に、(メタ)アクリル酸メチル、カプロラクトン、メチルビニルケトン、あるいはアクリロニトリル、ビニルピリジンなどの化合物を反応させ極性基含有ポリマーブロック(b)を製造する方法が挙げられる。

【0180】オレフィン系重合体ブロック(a)と極性基含有モノマーとを接触させる際の温度は、-78~+300℃、好ましくは-78~+200℃であり、圧力は常圧~100 kg/cm²、好ましくは常圧~50 kg/cm²の条件下である。また接触時間は1分~100時間、好ましくは10分~24時間の範囲である。

【0181】オレフィン系重合体ブロック(a)と極性基含有モノマーとの接触は、溶媒中または無溶媒下で行うことができ、用いられる溶媒としては、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの含酸素化合物またはこれらの混合物などが挙げられる。

【0182】本発明の他の態様に係るオレフィン系重合体ブロック(a)と極性基含有ポリマーブロック(b)からなるブロック共重合体は、前述のようなオレフィン系重合体ブロック(a)を製造した後、後述するような、アニオン重合、カチオン重合、ラジカル重合、開環重合を開始可能な官能基を導入し、さらに前述の条件で極性基含有モノマーを反応させる方法によっても製造することが出来る。

【0183】それらの官能基としては、芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、リン含有基、金属原子含有基などが好ましい。具体的には、芳香族炭化水素基としては、フェニル、ナフチル、トリル、ピフェニル、アントリルなどが挙げられる。

【0184】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。酸素含有基は、基中に酸素原子を1~5個含有する基であり、後述するようなヘテロ環式化合物残基は含まれない。また、窒素原子、イオウ

原子、リン原子またはハロゲン原子を含み、かつこれらの原子と酸素原子とが直接結合している基は酸素含有基には含まれない。酸素含有基として具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基；カルボキシ基；エステル基；アセチル基などが挙げられる。酸素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数は1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

【0185】窒素含有基は、基中に窒素原子を1～5個含有する基であり、後述するようなヘテロ環式化合物残基は含まれない。窒素含有基として具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ブチルアミノ、シクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、トリルアミノ、ナフチルアミノなどのアリールアミノ基などが挙げられる。

【0186】イオウ含有基は、基中にイオウ原子を1～5個含有する基であり、後述するようなヘテロ環式化合物残基は含まれない。イオウ含有基として具体的には、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基などが挙げられる。イオウ含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数は1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

【0187】リン含有基は、基中にリン原子を1～5個含有する基であり、具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられる。

【0188】金属原子含有基としては、ケイ素、アルミニウム、ホウ素、亜鉛、マグネシウムなどの原子を含有する基、およびリチウムなどの金属原子が挙げられ、具体的にはケイ素含有基、アルミニウム含有基、ホウ素含有基、亜鉛含有基、マグネシウム含有基、リチウム原子などが挙げられる。

【0189】ケイ素含有基は、基中にケイ素原子を1～5個含有する基である。ケイ素含有基として具体的には、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリル、メチルジフェニルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどのアルキル置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基；トリメチルシロキシなどの炭化水素置換シロキシ基などが挙げられる。炭化水素置換シリル基としては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリルなどのトリアルキルシリル基が好ましい。

【0190】アルミニウム含有基は、基中にアルミニウム原子を1～5個含有する基である。アルミニウム含有基として具体的には、 AlR_3 基（Rは水素、アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す。）が挙げられる。

【0191】ホウ素含有基は、基中にホウ素原子を1～5個含有する基である。ホウ素含有基として具体的には、 BR_3 基（Rは水素、アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す。）が挙げられる。

【0192】亜鉛含有基は、基中に亜鉛原子を1～3個含有する基である。亜鉛含有基として具体的には、 ZnR_2 基（Rは水素、アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す。）が挙げられる。

【0193】マグネシウム含有基は、基中にマグネシウム原子を1～3個含有する基である。マグネシウム含有基として具体的には、 MgR_2 基（Rは水素、アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す。）が挙げられる。

【0194】このような重合開始可能な官能基を有するオレフィン系重合体ブロック(a)として具体的には、ポリエチレン、HDPE、LLDPE（この場合、HDPEとはコモノマー成分として炭素数3～8のオレフィン化合物好ましくはプロピレン、1-ブテンまたは1-ヘキセンを0.01～2.99mol%含有するエチレン系共重合体、LLDPEとは上記コモノマー成分を3～10 mol%含有するエチレン系共重合体をさす）、ポリプロピレン、ポリブテン及び1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどの単独重合体、またはエチレンとプロピレンの共重合体または炭素数4～20のオレフィン化合物との共重合体、具体的にはエチレンと1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなど；ブタジエン、イソブレン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン等のジエン化合物、スチレンなどの芳香族ビニル化合物；テトラシクロドデセン、ノルボルネン、メチルノルボル

ネンなどの環状オレフィン化合物との共重合体などが好ましく挙げられる(コモノマーが炭素数3~8のオレフィン化合物の場合には含有量10 mol%以上、それ以外の場合には0.01 mol%以上である)。またはプロピレンと前述の炭素数4~20のオレフィン化合物との共重合体好ましく挙げられる。これらの場合、用いるコモノマーは一種でも二種以上でも良い。

【0195】これらのなかでは、ポリエチレン、HDPE、LLDPE、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体好ましく、HDPE、LLDPE、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体などの末端に、ハロゲン原子、フェニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、アセチル基、アルキルアミノ基、トリアルキルシリル基、トリメチルシロキシ基、ジアルキルアルミニウム基、ジアルキルホウ素基、アルキル亜鉛基、リチウムなどを有する重合体も挙げられる。

【0196】これらのなかで好ましい方法としては、オレフィン系重合体ブロック(a)を製造した後に、アルキルアルミニウム、アルキル亜鉛、アルキルホウ素化合物を加え、ポリマー鎖末端を変換した後に、カプロラクトンや、MMAを加えて反応させる方法が挙げられる。また、さらに上記のアルキル金属試薬を加えた後に、系内に酸素や過酸化水素を導入し、ポリマー末端を変換した後にカプロラクトン、エチレンオキサイドやプロピレンオキサイドやメタクリル酸誘導体を加え反応させる方法が挙げられる。

【0197】またオレフィン系重合体ブロック(a)を製造した後、スチレン、スチレン誘導体またはアクリル酸、アクリル酸誘導体を反応させ、さらに塩素や臭素などのハロゲン化合物を反応させた後に、有機金属化合物、例えばCuCl(2,2'-bipyridine)₂、CuBr(2,2'-bipyridine)₂、RuCl₂(PPh₃)₃、RuH₂(PPh₃)₄、NiBr₂(PPh₃)₂、Ni(PPh₃)₄、Ni(CO)₂(PPh₃)₂、FeCl₂(PPh₃)₂、RhCl(PPh₃)₃、Pd(PPh₃)₄、CoFeI(CO)₂などを系中に加え、極性基含有モノマーを反応させる方法も挙げられる。

【0198】官能基を導入する反応において、反応温度は通常-78~+200℃、好ましくは-40~+150℃の範囲である。反応圧力は、通常常圧~100 kg/cm²、好ましくは常圧~50 kg/cm²の条件下である。

【0199】本発明の製造法によると、分子量が高く、分子量分布の狭いオレフィン系重合体ブロック(a)と極性基含有モノマーとを接触させて、オレフィン系共重合体ブロック(a)と極性基含有ポリマーブロック(b)からなるブロック共重合体を得る事ができる。

【0200】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるも

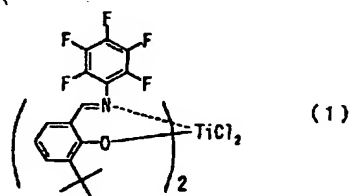
のではない。

【0201】なお重量平均分子量、数平均分子量およびMw/Mn(Mw:重量平均分子量、Mn:数平均分子量)は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用い、オルトジクロロベンゼン溶媒で、140℃で測定した。

【0202】(実施例1) 十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを入れ、一旦液相および気相をエチレンで飽和し、次いで気相のみを窒素置換した。メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で2.5mmol、引き続き、下記式(1)(化15)で表されるチタン化合物を0.02mmolを加え重合を開始した。25℃で5分間反応させた後、溶液を一部抜き取り、抜き取った溶液に少量のメタノールを加えて反応を停止した。塩酸およびメタノールを加えてポリマーを析出させた後、ポリマーを濾過しメタノールで洗浄後、減圧乾燥して少量のポリエチレン(PE)を得た。得られたPEの数平均分子量(Mn)は5.40×10⁴、分子量分布(Mw/Mn)は1.09であった。抜き取った残りの溶液には、さらにアクリル酸メチル6mlを加えて4時間攪拌した。少量のメタノールを加えて反応を停止し、塩酸および大量のメタノールを加えてポリマーを析出させた後、ポリマーを濾過してメタノールで洗浄した。テトラヒドロフラン30mlを加えて60℃に加熱し、2時間攪拌した後、室温まで放冷して析出物を濾過した。この操作を更に2回行い、析出物を減圧乾燥して末端修飾ポリエチレンを0.98g得た。選られたポリマーの数平均分子量(Mn)は5.45×10⁴、分子量分布(Mw/Mn)は1.16であった。IRにて1740cm⁻¹にC=O結合由来のピークが確認された。¹H-NMR測定による極性モノマー含有量は、0.2mol%であった。なお、極性モノマー含有量は、(ポリマー鎖に含まれる極性モノマーのモル数)/(ポリマー鎖に含まれる全てのモノマーのモル数)×100(%)で定義される。

【0203】

【化15】、



【0204】(実施例2) 十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを入れ、一旦液相および気相をエチレンで飽和し、次いで気相のみを窒素置換した。メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で2.5mmol、引き続き、上記式(1)で表されるチタン化合物を0.02mmolを加え重合を開始した。25℃で5分間反応させた後、

溶液を一部抜き取り、抜き取った溶液に少量のメタノールを加えて反応を停止した。塩酸およびメタノールを加えてポリマーを析出させた後、ポリマーを濾過しメタノールで洗浄後、減圧乾燥して少量のポリエチレン (PE) を得た。得られた PE の数平均分子量 (M_n) は 4.81×10^4 、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.09 であった。抜き取った残りの溶液には、さらに ϵ -カプロラクトン 5 ml を加えて 4 時間攪拌した。少量のメタノールを加えて反応を停止し、塩酸および大量のメタノールを加えてポリマーを析出させた後、ポリマーを濾過してメタノールで洗浄した。テトラヒドロフラン 30 ml を加えて 60℃ に加熱し、2 時間攪拌した後、室温まで放冷して析出物を濾過した。この操作を更に 2 回行い、析出物を減圧乾燥して末端修飾ポリエチレンを 0.89 g 得た。得られたポリマーの数平均分子量 (M_n) は 4.84×10^4 、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.13 であった。IR にて 1740 cm^{-1} に C=O 結合由来のピークが確認された。¹H-NMR 測定による極性ポリマー含有量は、0.2 mol % であった。

【0205】(実施例 3) 十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製オートクレープにトルエン 250 ml を入れ、一旦液相および気相をエチレンで飽和し、次いで気相のみを窒素置換した。メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で 2.5 mmol、引き続き、上記式 (1) で表されるチタン化合物を 0.02 mmol を加え重合を開始した。25℃ で 5 分間反応させた後、溶液を一部抜き取り、抜き取った溶液に少量のメタノールを加えて反応を停止した。塩酸およびメタノールを加えてポリマーを析出させた後、ポリマーを濾過しメタノールで洗浄後、減圧乾燥して少量のポリエチレン (P

E) を得た。得られた PE の数平均分子量 (M_n) は 4.94×10^4 、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.14 であった。抜き取った残りの溶液には、さらにジエチル亜鉛を 1.6 mmol 加え、50℃ にて 15 分間攪拌した。室温まで冷却後、空気 (35 l/h) を 15 分間吹き込み、続けて ϵ -カプロラクトン 5 ml を加えて 4 時間攪拌した。少量のメタノールを加えて反応を停止し、塩酸および大量のメタノールを加えてポリマーを析出させた後、ポリマーを濾過してメタノールで洗浄した。テトラヒドロフラン 30 ml を加えて 60℃ に加熱し、2 時間攪拌した後、室温まで放冷して析出物を濾過した。この操作を更に 2 回行い、析出物を減圧乾燥して末端修飾ポリエチレンを 0.93 g 得た。得られたポリマーの数平均分子量 (M_n) は 4.99×10^4 、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.12 であった。IR にて 1740 cm^{-1} に C=O 結合由来のピークが確認された。¹H-NMR 測定による極性ポリマー含有量は、0.3 mol % であった。

【0206】

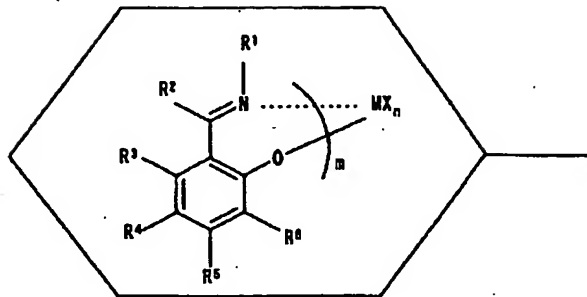
【発明の効果】本発明のオレフィン系共重合体ブロック (a) と極性基含有ポリマーブロック (b) からなるブロック共重合体の製造法によると、分子量が高く、分子量分布の狭いオレフィン系共重合体ブロック (a) と極性基含有ポリマーブロック (b) からなるブロック共重合体を効率良く製造することが出来る。本発明に係るブロック共重合体は、種々の有用な物性を示す。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に関わるオレフィン重合用触媒の調製工程を示した説明図である。

【図 1】

(A) 遷移金属成分



M: 周期表第4～5族から選ばれる遷移金属原子
 R¹: 1個以上のハロゲン原子を有する炭化水素基
 R²～R⁵: 炭化水素基、水素原子、炭化水素置換シリル基、
 酸素含有基、硫黄含有基またはイオウ含有基
 R⁶: 炭化水素基または炭化水素置換シリル基
 m: 1または2
 n: Mの価数を満たす数
 X: ハロゲン原子、炭化水素基など

オレフィン

(B) 有機金属成分

有機金属成分

有機アルミニウムオキシ化合物

遷移金属化合物と反応して
イオン対を形成する化合物

フロントページの続き

(72) 発明者 古山 理恵子
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株
 式会社内
 (72) 発明者 藤田 照典
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株
 式会社内

Fターム(参考) 4J026 HA02 HA03 HA04 HA27 HA32
 HA34 HA35 HA39 HA49 HB09
 HB11 HB12 HB27 HB39 HB45
 HE01
 4J028 AA01A AB01A AC01A AC08A
 AC09A AC26A AC27A BA00A
 BA01B BB00A BB01B BC13B
 BC15B BC16B BC17B BC25B
 BC27B BC29B CA27C CA28C
 CA29C CA30C EB02 EB04
 EB05 EB07 EB08 EB09 EB13
 EB14 EB15 EB18 EC02 ED06
 ED09 FA02 GA01 GA12